

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-150296

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int. Cl.

H01L 33/00

H01S 3/18

(21)Application number : 09-318148

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 19.11.1997

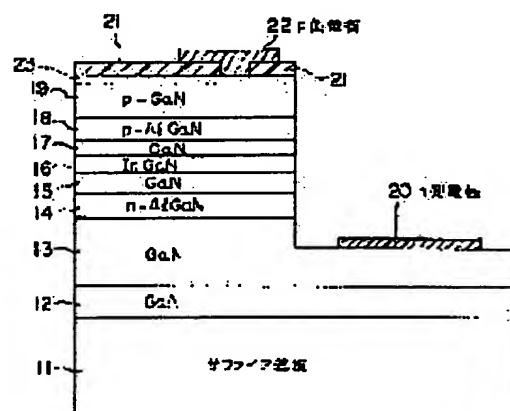
(72)Inventor : SUGIURA RISA
FUJIMOTO HIDETOSHI

(54) NITRIDE SEMICONDUCTOR ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prolong a service life of a nitride semiconductor element and improve the reliability of the element by improving the quality of a p-type conductive layer, which the cost of the element is reduced and the productivity of the element is improved by making a heat treatment after the growth unnecessary.

SOLUTION: A nitride semiconductor laser is constituted, by successively forming an undoped GaN base layer 12, an n-type GaN contact layer 13, an n-type AlGaIn current injecting layer 14, a GaN light guide layer 15, an InGaIn active layer 16, a GaN optical guide layer 17, a p-type AlGaIn current injecting layer 18, a p-type GaN contact layer 19, and a p-side electrode 22 on a sapphire substrate 11. The surface oxygen concentration of the p-type GaN contact layer 19 is set to $\leq 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, and the maximum value of the oxygen concentration near the surface of the layer 19 is set to a quintuple of the in-surface average oxygen concentration of the layer 19 or lower.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

Serial No. 09/780,295

Docket No. 299002052000

石田氏
音子様迄
出願特許とこの部分の一致の点を確認していただき
教えてください。(修正事項はあります)。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-150296

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平9-318148

(22) 出願日 平成9年(1997)11月19日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 杉浦 理砂

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 藤本 英俊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

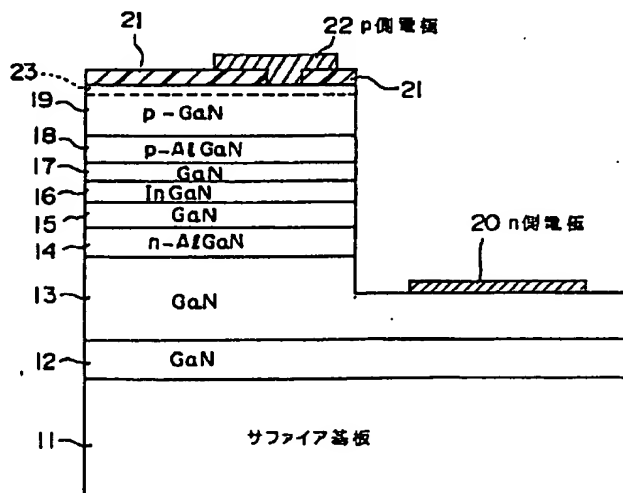
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54) 【発明の名称】 窒化物系半導体素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成長後の熱処理を不要として低廉化及び生産性の向上を図りつつ、p型伝導層の品質を向上させ、長寿命化と信頼性の向上を図る。

【解決手段】 サファイア基板11上に、アンドープGaN下地層12、n-GaNコンタクト層13、n-AlGaIn電流注入層14、GaN光ガイド層15、InGaIn活性層16、GaN層光ガイド17、p-AlGaIn電流注入層18、p-GaNコンタクト層19と、p側電極22との積層構造を備えた窒化物系半導体レーザにおいて、p型GaNコンタクト層19の表面酸素濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下に設定し、かつ表面付近における酸素濃度の最大値を、面内における酸素濃度の平均値の5倍以下に設定した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板と、前記基板上に積層形成された複数の窒化物系半導体層と、

前記各窒化物系半導体層のうち、最表面の層として形成された、窒素を構成元素として含むp型化合物半導体層と、

前記p型化合物半導体層上に形成されたp側電極と、
前記各窒化物系半導体層のうち、前記p型化合物半導体層よりも前記基板に近い位置に形成された、窒素を構成元素として含むn型化合物半導体層と、

少なくとも前記p側電極から前記p型化合物半導体層並びにn型化合物半導体層を通る電流路を形成するように、前記各窒化物系半導体層内のいずれかの層或いは前記基板に設けられたn側電極とを備え、

前記p型化合物半導体層の表面付近における酸素濃度の最大値は、面内における酸素濃度の平均値の5倍以下であることを特徴とする窒化物系半導体素子。

【請求項2】基板と、

前記基板上に積層形成された複数の窒化物系半導体層と、

前記各窒化物系半導体層のうち、最表面の層として形成された、窒素を構成元素として含むp型化合物半導体層と、

前記p型窒化物系半導体層上に形成されたp側電極と、
前記各窒化物系半導体層のうち、前記p型窒化物系半導体層よりも前記基板に近い位置に形成された、窒素を構成元素として含むn型化合物半導体層と、

少なくとも前記p側電極から前記p型化合物半導体層並びにn型化合物半導体層を通る電流路を形成するように、前記各窒化物系半導体層内のいずれかの層或いは前記基板に設けられたn側電極とを備え、

前記p型化合物半導体層の表面付近における炭素濃度の最大値は、面内における炭素濃度の平均値の5倍以下であることを特徴とする窒化物系半導体素子。

【請求項3】前記p型化合物半導体層及びn型化合物半導体層は、それぞれ $In_x Al_y Ga_z B_{1-x-y-z} N_m P_n As_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$) であることを特徴とする請求項1又は2記載の窒化物系半導体素子。

【請求項4】基板上に、有機金属気相成長法により、少なくともn型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程と、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程とを含む窒化物系半導体素子の製造方法において、
前記p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程は、有機金属気相成長法により、少なくともp型ドーパント原料並びにアンモニア (NH_3) を含む原料ガス、及び CO 、 CO_2 の濃度 $0.1 \sim 10$ vol ppb以下に精製された高純度不活性ガスからな

るキャリアガスを用いることを特徴とする窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項5】基板上に、有機金属気相成長法により、少なくともn型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程と、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程とを含む窒化物系半導体素子の製造方法において、
前記p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程は、有機金属気相成長法により、少なくともp型ドーパント原料並びにアンモニア (NH_3) を含む原料ガス、及び水素 (H_2) 濃度 1 vol ppb以下に精製された高純度不活性ガスからなるキャリアガスを用いることを特徴とする窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項6】前記p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程は、V族原料とIII族原料の供給量 (mol) 比 (V/III 比) を 4000 以下、但しInを含む窒化物半導体の場合には 3000 以下で行われることを特徴とする請求項4又は5記載の窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項7】前記p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を素子用多層構造の最表面層として形成し、前記p型伝導を有する最表面層を形成する工程の後に、成膜のための有機金属原料の供給を停止し、p型ドーパント原料及び実質的に不活性なキャリアガスを所定時間、所定温度で供給するか、又は降温過程で供給し、前記工程の一部又は全工程においてアンモニアを供給することを特徴とする請求項4又は5記載の窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項8】前記p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を素子用多層構造の最表面層として形成し、前記p型伝導を有する最表面層を形成する工程の後に、成膜のための有機金属原料及びアンモニアの供給を停止し、p型ドーパント原料及び実質的に不活性なキャリアガスを所定時間、所定温度で供給するか、又は降温過程で供給する工程を設けることを特徴とする請求項4又は5記載の窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項9】基板上に、少なくともn型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、電極との積層構造を備えた窒化物系半導体素子において、
前記基板上に積層形成された複数の窒化物系半導体層のうち、最表面のp型伝導を有する窒素を含む化合物半導体層の最表面のp型添加物の濃度が、前記層内部のp型添加物の濃度の 1.5 倍以上 1000 倍以下であることを特徴とする窒化物系半導体素子。

【請求項10】基板上に、少なくともn型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、電極との積層構造を備えた窒化物系半導体素子の製造方法に

おいて、

少なくともp型ドーパント原料、アンモニア (NH_3) を含む原料ガス及びキャリアガスを用いて、p型不純物を添加した窒素を構成元素として含む化合物半導体層を素子用多層構造の最表面層として形成し、前記p型不純物を添加した最表面層を形成する工程の後に、成膜のための有機金属原料の供給を停止し、p型ドーパント原料、及びキャリアガスを所定時間、所定温度で供給するか、又は降温過程で供給し、前記工程の一部又は全工程においてアンモニアを供給することを特徴とする窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項11】基板上に、少なくともn型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、電極との積層構造を備えた窒化物系半導体素子の製造方法において、

少なくともp型ドーパント原料、アンモニア (NH_3) を含む原料ガス及びキャリアガスを用いて、p型不純物を添加した窒素を構成元素として含む化合物層を素子用多層構造の最表面層として形成し、前記p型不純物を添加した最表面層を形成する工程の後に、成膜のための有機金属原料及びアンモニアの供給を停止し、p型ドーパント原料及びキャリアガスを所定時間、所定温度で供給するか、又は降温過程で供給する工程を設けることを特徴とする窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項12】前記p型ドーパント原料は、有機マグネシウム (Mg) 化合物であることを特徴とする請求項4、5、6、7、8、10又は11に記載の窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項13】前記所定時間とは30秒以上で1時間以内とし、前記所定温度とは300℃以上で成長温度以下とし、前記降温過程とは前記所定時間、所定温度の範囲内での自然降温及びスロー降温とすることを特徴とする請求項7、8、10又は11に記載の窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項14】基板上に、少なくともn型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、電極との積層構造を備えた窒化物系半導体素子において、前記基板上に積層形成された複数の窒化物系半導体層のうち、最表面の層が $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $x + y = 1$) 層と $\text{In}_l\text{Ga}_m\text{N}$ ($0 \leq l \leq 1$, $0 \leq m \leq 1$, $l + m = 1$, $x \neq l$) 層を交互に積層する超格子構造から成る層であり、前記超格子構造のうち少なくともいずれか一方にp型不純物が添加されており、前記超格子構造の上部にp型電極が形成されていることを特徴とする窒化物系半導体素子。

【請求項15】前記超格子構造を有する層は、有機金属気相成長法により形成され、前記p型不純物は有機マグネシウム (Mg) 化合物とし、少なくともアンモニア

(NH_3) を含む原料ガス及び実質的に不活性ガスから成るキャリアガスを用いて形成されていることを特徴とする請求項14に記載の窒化物系半導体素子。

【請求項16】実質的に不活性ガスからなるキャリアガスとは、主キャリアガスとして不活性ガスが用いられ、前記主キャリアガス以外に反応管内に水素キャリアガスを7容量%以下含むことを特徴とする請求項15に記載の窒化物系半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体レーザや発光ダイオードに使用可能な窒化物系半導体素子及びその製造方法に係わり、特に電極との良好なオーミックコンタクトを有し、低抵抗で低動作電圧の窒化物系半導体素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、青色から紫外域にかけての短波長領域の発光ダイオード（以下、LEDともいう）や半導体レーザ（以下、LDともいう）用の材料として、 GaN を始めとして AlGaIn 等の窒化物系半導体が注目されている。また特に、 InGaAlN 系混晶は、III-V族化合物半導体混晶中で最大の直接遷移型エネルギーギャップを有し、0.2~0.6 μm 帯、即ち赤色~紫色領域の発光素子材料として注目されている。

【0003】この種の窒化物系半導体材料を用いた半導体発光素子では、電流注入層や電極とのコンタクト層として、窒化物系半導体からなるp型伝導層及びn型伝導層を必要とする。

【0004】電流注入型の発光素子を製造する場合、pn接合型を基本とするためにp型伝導層並びにn型伝導層の伝導型及び伝導率（アクセプタ濃度、キャリア濃度）等の制御が不可欠である。 InAlGaIn 系材料においては、n型伝導層に関しては、 Si を不純物として用いることにより、伝導型を比較的容易に制御可能である。

【0005】一方、p型伝導層に関しては、伝導型及び伝導率（アクセプタ濃度、キャリア濃度）の制御が困難である。このp型伝導層を形成するには通常、ドーパントとしてマグネシウム (Mg) 又は亜鉛 (Zn) を用い、水素キャリアガス (H_2) 及びアンモニアガス (NH_3) 中に、1100℃程度の高温に保持した成長基板を設置し、この成長基板上にGa原料やAl原料を供給する方式がある。

【0006】しかしながら、この方式で作成したMgドープGaIn層及びAlGaIn層などのMgドープ窒化物系半導体層は高抵抗を示し、p型伝導を示さない。

【0007】これは例えば、Zn及びMgの不純物の単位が深いことや、特にMOCVD法による成長では、原料ガスとしてのアンモニア (NH_3) やキャリアガスとしての水素から分解した活性な水素原子或いはその他の

残留不純物の存在により、MgやZnのアクセプタへの活性化が妨げられると考えられる(J.A. Van Vechten et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992)3662)。

【0008】MgドープInAlGa_N層はMOCVD法で成長させる場合、Mgドープ層を成長中或いは成長後に基板温度を室温まで降温する間にNH₃やキャリアガスからの水素がMgと共に結晶中に取り込まれ、MgアクセプタをH⁺が不活性化させてしまうため、結果として高抵抗層になる。例えば、Mgが $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でGa_Nにドープされた場合、水素濃度も $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度と同程度取り込まれる。このMgドープGa_N層は、同条件で成長させたアンドープ又はSiドープGa_N層に比べ、10倍以上の水素濃度となっており、ホール測定やC-V測定などにより、as grownでは高抵抗であることが確認されている。

【0009】こうしたas grownで高抵抗であるMgドープGa_N層に対し、電子線照射(H. Amano et al., Jpn. J. Appl. Phys. 28(1989)L2112)や熱処理(S. Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992)1258)により、Mgの活性化率が向上することが見出され、高輝度LEDの実用化やLD発振の実現がなされている(S. Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 35, (1996)L74)。

【0010】よって、一般的には、Mgドープ窒化物系半導体層は、その形成後に600℃～800℃程度の窒素ガス雰囲気中で水素を離脱させるための熱処理等の後工程が施される。

【0011】このような熱処理工程の後、Mgドープ窒化物系半導体層は、Mgの活性化によりp型伝導を示すものの、成長層最表面に高抵抗層を生じてしまう。以下、成長層最表面に高抵抗層を生じる理由を詳細に説明する。

【0012】図37は窒化物系半導体を用いた典型的な青色半導体レーザの構造を示す模式図である。この青色半導体レーザは、有機金属気相成長法(MOCVD)法により、サファイア基板1上に、バッファ層(図示せず)、Ga_N下地層2、Ga_Nコンタクト層3、n型AlGa_N電流注入層4、InGa_Nを用いた多重量子井戸(MQW)構造を有する活性層5、p型AlGa_N電流注入層6、p型電極を形成するためのp型Ga_Nコンタクト層7が順次形成された多層構造を有している。

【0013】この種の多層構造の形成時には、一般に、InGa_N系の活性層5以外はキャリアガスとして水素が使用される。一方、InGa_N活性層5の形成時には、キャリアガスとして窒素が使用される。また、この多層構造において、p型AlGa_N電流注入層6及びp型Ga_Nコンタクト層7を形成時には、p型ドーパントとしてMgが使用される。なお、Mgは成長中には活性化しないため、多層構造はその形成後に窒素雰囲気中で熱処理される。

【0014】この熱処理の後、ドライエッチング法によ

り、多層構造の一部がGa_Nコンタクト層3に達する深さまで除去され、しかる後、Ga_Nコンタクト層3上にn側電極8が形成される。また、除去されなかったp型Ga_Nコンタクト層7上にはp側電極9が形成される。このように各電極8、9が形成された試料がへき開され、共振器端面が形成されて、青色半導体レーザが製造される。

【0015】しかしながら、この青色半導体レーザは、p型Ga_Nコンタクト層7の最表面に高抵抗部を有するため、動作電圧が高く、素子にレーザ発振に必要な電流の注入が困難となっている。また、レーザ発振に必要な電流を注入しようとする、動作電圧が20V以上に上昇し、p側電極9近傍が破壊されてしまう。このような問題を解決するためには、p側電極9のコンタクト抵抗を低減させることが必須である。

【0016】次に、この青色半導体レーザについて、窒素雰囲気中の熱処理前後のMg、炭素、水素、酸素の深さ方向の濃度分布を二次イオン質量分析(以下、SIMSという)により調べた。その結果、図38に示すように、Mgの濃度は熱処理の前後共に深さ方向に一定である。一方、炭素(C)、水素(H)、酸素(O)は、熱処理前に、試料の深さ方向に沿ってほぼ一定の濃度分布を示すが、熱処理後に、試料の成長層最表面に、成長層内部よりも多量に検出される。例えば、顕著なときには、炭素、水素は、成長層最表面に、成長層内部よりも1～2桁も多く検出されることがある。

【0017】従って、p型Ga_Nコンタクト層7とp側電極9とのコンタクト抵抗が高く、素子電圧が高くなる原因としては、水素が熱処理により成長層内部から表面に拡散し、最表面に多量に残存することにより、表面でMgと結びついてMgが不活性化されることが挙げられる。また、炭素は成長層内部からの拡散又は熱処理時に生じた表面の汚染物などが原因で成長層最表面に多く存在する。また、酸素は、熱処理時に生じた表面酸化膜、又は成長層内部からの拡散によると考えられる。

【0018】なお、成長層最表面に酸素、炭素が多い場合には次の(1)～(3)に示すような問題がある。

(1) Mg等のドーパントの活性化率を低下させ、キャリア密度を低下させる問題がある。(2) 電極との良好なオーミックコンタクトがとれない問題がある。これら(1)～(2)は、p側電極9とのコンタクト抵抗を上昇させ、素子の動作電圧を増加させ、素子寿命を短縮させる等、信頼性を低下させてしまう。さらに、(3) 貫通転位や積層欠陥等の結晶欠陥を介して不純物を拡散させ、リーク電流を増大させてしまう問題がある。

【0019】また、このような窒化物系半導体素子では、熱処理を必要とするものの、p型層の膜厚や各層の組成等、素子構造の違いにより成長層中のMgが十分活性化するのに要する熱処理時間が異なり、水素の拡散を考慮した計算によりある程度、熱処理時間が見積もれる

とは言え、熱処理温度における熱処理時間の最適値を決定するのは容易でない。

【0020】即ち、熱処理を必要とするが、水素を解離させるのに最適な熱処理温度や時間が不明確であるため、p型伝導層6, 7内に水素が残存していたり、過剰な熱処理により、Mgの活性化率を低下させている可能性が高い。また、このように内部に残存する水素は、素子全体の抵抗を高くさせ、コンタクト抵抗と同様に素子の動作電圧を上昇させる原因となっている。

【0021】ところで、係る問題を解決する観点から熱処理過程を用いずにp型伝導層6, 7を得る試みが特開平8-125222号公報に開示されている。この公報には、成長終了後の降温過程において、雰囲気ガスを水素ガス、アンモニアガス以外の不活性ガスに置換することにより、p型伝導層6, 7を得る方法が記載されている。しかしながら、この方法では、熱処理工程は不要であるが、前述したように、残存水素等の存在により成長層内に高抵抗層が形成されるため、良好なオーミックコンタクトが得られず、素子特性が向上しないと考えられる。また、同公報には、窒素雰囲気中で成長した例が示されているが、この方法で得られたMgドープ層は、抵抗率 $10^8 \Omega \text{ cm}$ 以上の絶縁体であることが示されている。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように窒化物系半導体素子及びその製造方法では、Mgを活性化させるために成長後に熱処理や電子線照射等の特別な処理を必要とするので、手間がかかり、生産性を低下させ、高コスト化を招く問題があると共に、処理工程の増加による歩留り低下や結晶の品質劣化という問題がある。

【0023】また、成長後の熱処理により、水素、炭素及び酸素が成長層の表面に多量に存在しておりp型Ga₂Nコンタクト層7のコンタクト抵抗を高くさせ、素子の動作電圧を上昇させる問題がある。また、p側電極9近傍の劣化により、LEDの動作寿命が実用化レベルに達せず、信頼性を低下させる問題がある。

【0024】また、LDの場合、p側電極9とのコンタクト抵抗が高いと、レーザ発振が困難となったり、LEDと同様に、p側電極9近傍の劣化に起因して動作寿命が著しく短いという問題がある。

【0025】本発明は上記実情を考慮してなされたもので、成長後の熱処理や電子線照射等の特別な処理を不要として低廉化及び生産性の向上を図りつつ、p型伝導層の品質を向上させ、もって、素子寿命を長くして信頼性を向上し得る窒化物系半導体素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0026】また、本発明の目的は、p型伝導層の伝導型を容易に制御でき、低抵抗で良好なオーミックコンタクトを有し、低動作電圧で動作する窒化物系半導体素子及びその製造方法を提供することにある。

【0027】

【課題を解決するための手段】（構成）上記課題を解決するために本発明は、次のような構成を採用している。

【0028】即ち、本発明（請求項1）は、基板と、前記基板上に積層形成された複数の窒化物系半導体層と、前記各窒化物系半導体層のうち、最表面の層として形成された、窒素を構成元素として含むp型化合物半導体層と、前記p型化合物半導体層上に形成されたp側電極と、前記各窒化物系半導体層のうち、前記p型化合物半導体層よりも前記基板に近い位置に形成された、窒素を構成元素として含むn型化合物半導体層と、少なくとも前記p側電極から前記p型化合物半導体層並びにn型化合物半導体層を通る電流路を形成するように、前記各窒化物系半導体層内のいずれかの層或いは前記基板に設けられたn側電極とを備えた窒化物系半導体素子であって、前記p型化合物半導体層の表面付近における酸素濃度の最大値は、面内における酸素濃度の平均値の5倍以下であることを特徴とする。

【0029】また、本発明（請求項2）は、基板と、前記基板上に積層形成された複数の窒化物系半導体層と、前記各窒化物系半導体層のうち、最表面の層として形成された、窒素を構成元素として含むp型化合物半導体層と、前記p型窒化物系半導体層上に形成されたp側電極と、前記各窒化物系半導体層のうち、前記p型窒化物系半導体層よりも前記基板に近い位置に形成された、窒素を構成元素として含むn型化合物半導体層と、少なくとも前記p側電極から前記p型化合物半導体層並びにn型化合物半導体層を通る電流路を形成するように、前記各窒化物系半導体層内のいずれかの層或いは前記基板に設けられたn側電極とを備えた窒化物系半導体素子であって、前記p型化合物半導体層の表面付近における炭素濃度の最大値は、面内における炭素濃度の平均値の5倍以下であることを特徴とする。

【0030】ここで、p型化合物半導体層及びn型化合物半導体層は、それぞれ $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{B}_{1-x-y-z}\text{N}_m\text{P}_n\text{As}_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$) であることが望ましい。

【0031】また、本発明（請求項4）は、基板上に、有機金属気相成長法により、少なくともn型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程と、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程とを含む窒化物系半導体素子の製造方法において、前記p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程は、有機金属気相成長法により、少なくともp型ドーパント原料並びにアンモニア(NH_3)を含む原料ガス、及び CO 、 CO_2 の濃度 $0.1 \sim 10 \text{ vol ppb}$ 以下に精製された高純度不活性ガスからなるキャリアガスを用いることを特徴とする。

【0032】また、本発明（請求項5）は、基板上に、有機金属気相成長法により、少なくともn型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程と、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程とを含む窒化物系半導体素子の製造方法において、前記p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程は、有機金属気相成長法により、少なくともp型ドーパント原料並びにアンモニア（ NH_3 ）を含む原料ガス、及び水素（ H_2 ）濃度1 vol ppb以下に精製された高純度不活性ガスからなるキャリアガスをを用いることを特徴とする。

【0033】ここで、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を形成する工程は、V族原料とIII族原料の供給量（mol）比（V/III比）を4000以下、但しInを含む窒化物半導体の場合には3000以下で行われることが望ましい。

【0034】また、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を素子用多層構造の最表面層として形成し、前記p型伝導を有する最表面層を形成する工程の後に、成膜のための有機金属原料の供給を停止し、p型ドーパント原料及び実質的に不活性なキャリアガスを所定時間、所定温度で供給するか、又は降温過程で供給し、前記工程の一部又は全工程においてアンモニアを供給することが望ましい。

【0035】また、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層を素子用多層構造の最表面層として形成し、前記p型伝導を有する最表面層を形成する工程の後に、成膜のための有機金属原料及びアンモニアの供給を停止し、p型ドーパント原料及び実質的に不活性なキャリアガスを所定時間、所定温度で供給するか、又は降温過程で供給する工程を設けることが望ましい。

【0036】また、p型ドーパント原料は、有機マグネシウム（Mg）化合物であることが望ましい。

【0037】また、所定時間とは30秒以上で1時間以内とし、前記所定温度とは300℃以上で成長温度以下とし、前記降温過程とは前記所定時間、所定温度の範囲内での自然降温及びスロー降温とすることが望ましい。

【0038】また、本発明（請求項9）は、基板上に、少なくともn型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、電極との積層構造を備えた窒化物系半導体素子において、前記基板上に積層形成された複数の窒化物系半導体層のうち、最表面のp型伝導を有する窒素を含む化合物半導体層の最表面のp型添加物の濃度が、前記層内部のp型添加物の濃度の1.5倍以上1000倍以下であることを特徴とする。

【0039】また、本発明（請求項10）は、基板上に、少なくともn型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、p型伝導を有し窒素を構成元素と

して含む化合物半導体層と、電極との積層構造を備えた窒化物系半導体素子の製造方法において、少なくともp型ドーパント原料、アンモニア（ NH_3 ）を含む原料ガス及びキャリアガスをを用いて、p型不純物を添加した窒素を構成元素として含む化合物半導体層を素子用多層構造の最表面層として形成し、前記p型不純物を添加した最表面層を形成する工程の後に、成膜のための有機金属原料の供給を停止し、p型ドーパント原料、及びキャリアガスを所定時間、所定温度で供給するか、又は降温過程で供給し、前記工程の一部又は全工程においてアンモニアを供給することを特徴とする。

【0040】また、本発明（請求項11）は、基板上に、少なくともn型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、電極との積層構造を備えた窒化物系半導体素子の製造方法において、少なくともp型ドーパント原料、アンモニア（ NH_3 ）を含む原料ガス及びキャリアガスをを用いて、p型不純物を添加した窒素を構成元素として含む化合物層を素子用多層構造の最表面層として形成し、前記p型不純物を添加した最表面層を形成する工程の後に、成膜のための有機金属原料及びアンモニアの供給を停止し、p型ドーパント原料及びキャリアガスを所定時間、所定温度で供給するか、又は降温過程で供給する工程を設けることを特徴とする。

【0041】ここで、p型ドーパント原料は、有機マグネシウム（Mg）化合物であることが望ましい。

【0042】素子の製造方法。

【0043】また、所定時間とは30秒以上で1時間以内とし、前記所定温度とは300℃以上で成長温度以下とし、前記降温過程とは前記所定時間、所定温度の範囲内での自然降温及びスロー降温とすることが望ましい。

【0044】また、本発明（請求項14）は、基板上に、少なくともn型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、p型伝導を有し窒素を構成元素として含む化合物半導体層と、電極との積層構造を備えた窒化物系半導体素子において、前記基板上に積層形成された複数の窒化物系半導体層のうち、最表面の層が $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ （ $0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $x + y = 1$ ）層と $\text{In}_l\text{Ga}_m\text{N}$ （ $0 \leq l \leq 1$, $0 \leq m \leq 1$, $l + m = 1$, $x \neq 1$ ）層を交互に積層する超格子構造から成る層であり、前記超格子構造のうち少なくともいずれか一方にp型不純物が添加されており、前記超格子構造の上部にp型電極が形成されていることを特徴とする。

【0045】ここで、超格子構造を有する層は、有機金属気相成長法により形成され、p型不純物は有機マグネシウム（Mg）化合物とし、少なくともアンモニア（ NH_3 ）を含む原料ガス及び実質的に不活性ガスから成るキャリアガスをを用いて形成されていることが望ましい。

【0046】また、実質的に不活性ガスからなるキャリ

アガスとは、主キャリアガスとして不活性ガスが用いられ、前記主キャリアガス以外に反応管内に水素キャリアガスを含む場合は7容量%以下であることが望ましい。

【0047】また、不活性ガスは窒素ガスからなることが望ましい。

【0048】(作用) 本発明によれば、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{B}_{1-x-y-z}\text{N}_m\text{P}_n\text{As}_{1-m-n}$ などのp型化合物半導体層の表面付近における酸素濃度の最大値は、面内における酸素濃度の平均値の5倍以下であることを特徴とする。また、好ましくは3倍以下であり、さらに好ましくは2倍以下である。これにより、ウェハ面内に局所的に酸素濃度の高い領域が存在しないため、不均一注入(電流)、非発光領域の生成、導波への影響、その他、抵抗、エレクトロマイグレーション、歪み、熱特性等への悪影響を排除でき、信頼性をより向上させることができる。

【0049】また、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{B}_{1-x-y-z}\text{N}_m\text{P}_n\text{As}_{1-m-n}$ などのp型化合物半導体層の表面付近における炭素濃度の最大値は、面内における炭素濃度の平均値の5倍以下であることを特徴とする。また前述同様に、好ましくは3倍以下であり、さらに好ましくは2倍以下である。これにより、ウェハ面内に局所的に炭素濃度の高い領域が存在しないため、前述同様に、不均一注入(電流)、非発光領域の生成などの悪影響を排除でき、信頼性をより向上させることができる。

【0050】また、p型化合物半導体層を成長する際のキャリアガス中の CO 、 CO_2 の濃度や H_2 の濃度、更には原料供給比(V/III)を規定することにより、成長後の熱処理工程無しでp型添加不純物が活性化し、高いアクセプタ濃度、キャリア濃度のp型電気伝導層が得られ、素子の初期特性、信頼性、生産性、コストが大幅に向上する。さらに、p側電極とのコンタクト抵抗の低減により、素子の動作電圧が低減でき、素子の初期特性、歩留まり、信頼性が大幅に向上する。

【0051】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面を参照して説明する。

【0052】(第1の実施形態) 図1は、本発明の第1の実施形態に係わる半導体レーザの構造を示す断面図である。この半導体レーザは、サファイア基板11上に、図示しないバッファ層を介し、アンドープGa_{0.9}N下地層12、n型Ga_{0.9}Nコンタクト層13、n型Al_{0.1}GaN電流注入層14、Ga_{0.9}N光ガイド層15、InGa_{0.49}N活性層16、Ga_{0.9}N光ガイド層17、p型Al_{0.1}GaN電流注入層18及びp型Ga_{0.9}Nコンタクト層19が順次、形成された多層構造を有している。

【0053】この多層構造は、その一部がp型Ga_{0.9}Nコンタクト層19の最表面からn型Ga_{0.9}Nコンタクト層13に達する深さまでドライエッチング法により除去され、これにより露出されたGa_{0.9}Nコンタクト層13上には

n側電極20が形成されている。

【0054】但し、主キャリアガスである窒素以外に少量の水素ガスを用いている。これはInGa_{0.49}N系活性層の変質防止のため、活性層成長後は低温成長を実施することが望ましいが、この際に、原料の分解効率を高め、成長速度を増加させる効果と、成長層表面の平坦性を向上させる効果、さらには有機Mg原料の分解効率を高め、成長層へのMgの取り込まれを増加させる効果があるためである。

【0055】また、多層構造で除去されない部分のp型Ga_{0.9}Nコンタクト層19上には電流狭窄のためのSiO₂層21が選択的に形成され、このSiO₂層21及びp型Ga_{0.9}Nコンタクト層19上にp側電極22が形成されている。

【0056】本実施形態に係わる半導体レーザは、このように多層構造にn側電極及びp側電極を有している。

【0057】なお、詳細は後述するが、p型Al_{0.1}GaN電流注入層18及びp型Ga_{0.9}Nコンタクト層19の形成時、及び形成後の降温過程には、Mg-水素の複合体の形成を阻止してMgの活性化を図る観点から、キャリアガスとして窒素が用いられている。また、p型ドーパントを含む有機原料のキャリアガスとしては、有機原料の分解効率を向上させる観点から水素が用いられる。

【0058】次に、以上のような半導体レーザの製造方法及び作用について説明する。

【0059】この半導体レーザは、周知のMOCVD法により作成される。具体的には例えば、有機金属原料として、トリメチルガリウム(TM_{0.3}G)、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリメチルインジウム(TM_{0.3}I)、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp₂Mg)が使用される。ガス原料としては、アンモニア(NH₃)、シラン(SiH₄)が使用される。キャリアガスとしては水素及び窒素が使用される。

【0060】まず、サファイア基板11は、有機洗浄及び酸洗浄された後、MOCVD装置の反応室内にて、高周波加熱されるサセプタ上に設置される。次いで、サファイア基板11は、常圧にて、水素が25L/分の流量で導入される雰囲気中で、温度1200℃で約10分間、気相エッチングされ、表面の自然酸化膜が除去される。

【0061】次いで、サファイア基板11上に、550℃程度の低温にてバッファ層が形成された後、基板温度1100℃、キャリアガスとして水素が20.5L/分で流され、アンモニアが9.5L/分、TMGが100cc/分の流量で60分間供給されることにより、バッファ層上にアンドープGa_{0.9}N下地層12が形成される。

【0062】さらに、SiH₄が10cc/分の流量で流されることにより、n型Ga_{0.9}Nコンタクト層13が形成され、続いて、TMAが60cc/分で流されることにより、n型Al_{0.1}GaN電流注入層14が形成される。

ここで、 SiH_4 及び TMA が供給停止とされ、 GaInN 光ガイド層 15 が、前述したアンダー・グ GaInN 下地層 12 と同様の成長条件で形成される。

【0063】その後、この基板温度が 780°C まで降温され、キャリアガスが窒素 20.5 L/分 に切替えられ、アンモニアが 9.5 L/分 、 TMG が 9 cc/分 、 TMI が 465 cc/分 の流量で約 30 分間導入されることにより、 InGaInN 活性層 16 が形成される。

【0064】 InGaInN 活性層 16 の形成後、基板温度が再び 1100°C に昇温され、 1100°C に達したとき、キャリアガスが再び水素 20.5 L/分 に切替えられ、 GaInN 光ガイド層 17 が、 GaInN 光ガイド層 15 と同様の成長条件で形成される。

【0065】なお、 GaInN 光ガイド層 17 は、窒素をキャリアガスとして用いることもできる。この場合、活性層である InGaInN 層 16 を高温の水素にさらすことによる蒸発を抑制する効果も合わせて期待できる。

【0066】以降の成長過程及び降温過程におけるキャリアガスを以下のように変化させ、本発明に係わる具体例と、従来に係わる比較例 1～2 との 3 種類の窒化物系青色半導体レーザを作成し、特性を比較した。

【0067】【具体例】本発明に従い、p 型伝導層を形成した。即ち、p 型伝導層の成長過程、及びその後の降温過程におけるキャリアガスとして窒素を用いる方法で次のように作成した。

【0068】 GaInN 光ガイド層 17 の形成後、キャリアガスが窒素 20.5 L/分 に切替えられ、アンモニアが 9.5 L/分 、 TMG が 100 cc/分 、 TMA が 60 cc/分 、及び p 型ドーパント原料の Cp_2Mg が 25 cc/分 供給され、 GaInN 光ガイド層 17 上に、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 厚の p 型 AlGaInN 電流注入層 18 が形成される。また、 Cp_2Mg が 50 cc/分 に増加され、 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 厚の p 型 GaInN コンタクト層 19 が形成される。

【0069】但し、主キャリアガスである窒素以外に少量の水素ガスを用いてもよい。これは InGaInN 系活性層の変質防止のため、活性層成長後は低温成長を実施することが望ましいが、この際に原料の分解効率を高め、成長速度を増加させる効果と、成長層表面の平坦性を向上させる効果、さらには有機 Mg 原料の分解効率を高め、成長層への Mg の取り込まれを増加させる効果があるためである。なお、反応管中に導入する水素濃度は適宜選択可能であるが、7 容量%以下、好ましくは 2 容量%以下が望ましい。

【0070】また、p 型伝導層の成長過程において、主キャリアガスとして用いる窒素に対するアンモニアガス (NH_3) の比は 0.5 付近が良く、0.1～1.0 の範囲内であることが望ましい。この比が低い場合、島状成長が生じ、良好なモフォロジが得られず、高い場合には結晶性が悪い等の問題が生じる。

【0071】p 型 GaInN コンタクト層 19 成長後、有機

金属原料の供給が停止され、窒素キャリアガス 20.5 L/分 、及びアンモニア 9.5 L/分 のみが引き続き供給され、基板温度が自然降温された。但し、アンモニアの供給は基板温度が 350°C に達した際に停止される。

【0072】【比較例 1】従来と同様の方法である。即ち、前述した本発明の具体例の成長条件中、p 型伝導層の成長過程、及びその後の降温過程において、主キャリアガスとして水素を用いたものである。

【0073】【比較例 2】前述した本発明の具体例の成長条件中、p 型伝導層の成長過程にて主キャリアガスに水素を用いたものである。なお、成長後の降温過程では、本発明の具体例と同様に主キャリアガスに窒素を用いている。

【0074】(評価)

(C-V 測定) これら、具体例、比較例 1 及び比較例 2 の 3 種類の試料について、C-V 測定を行ない、p 型伝導層のアクセプタ濃度を測定した。

【0075】その結果、具体例の試料は、熱処理無しで p 型伝導層を得た。この具体例の試料における p 型 AlGaInN 電流注入層 18 はアクセプタ濃度が $6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ であり、p 型 GaInN コンタクト層 19 はアクセプタ濃度が $9 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ である。即ち、具体例の試料では、両 p 型伝導層 18、19 共に Mg がアクセプタとして活性化していた。

【0076】一方、比較例 1 及び比較例 2 の試料は、熱処理無しでは高抵抗であり、p 型化しなかった。次に、これら比較例 1 及び比較例 2 の試料を窒素雰囲気中で 750°C 、30 分間、熱処理した後、同様に C-V 測定を行なったところ、p 型 AlGaInN 電流注入層 18 はアクセプタ濃度が $4 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ となり、p 型 GaInN コンタクト層 19 はアクセプタ濃度が $4 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ となって、 Mg がアクセプタとして活性化していた。

【0077】(I-V 測定) 一方、これら 3 種類の試料に対し、前述同様に、n 型電極 20 及び p 型電極 22 を形成して図 1 に示す構造の電極付試料を作成した。

【0078】具体例の電極付試料は、良好なオーミック接触が得られた。

【0079】一方、比較例 1 及び比較例 2 の電極付試料は、いずれもオーミック接触が不良であった。

【0080】(レーザ発振特性) 次に、これら 3 種類の電極付試料から半導体レーザを作成し、その特性を評価した。

【0081】即ち、これら 3 種類の電極付試料 (ウエハ) が $350\text{ }\mu\text{m}$ の大きさにへき開されて共振器ミラーが形成され、3 種類の半導体レーザが作成された。

【0082】具体例の半導体レーザは、動作電圧 5 V 、しきい値電流密度 5 kA/cm^2 において、波長 420 nm の室温連続発振が得られた。

【0083】一方、比較例 1 及び比較例 2 の半導体レーザは、動作電圧が 35 V まで増加し、レーザ発振せず、

キャリアガス
は窒素のみ

p側電極付近の劣化によって素子が破壊された。

【0084】(深さ方向の不純物濃度分布)次に、これら3種類の試料間の熱処理前後において、SIMS分析により、成長層の深さ方向に沿ってマグネシウム(Mg)、水素(H)、炭素(C)、酸素(O)の各濃度分布を調べた。

【0085】具体例の試料は、図2(a)に示すように、Mg濃度が深さ方向に沿って約 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ で一定であった。また、具体例の試料は、水素濃度が検出下限($2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)以下であり、成長層最表面でも水素が検出されない。また、具体例の試料は、炭素濃度が成長層内で $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度で一定であった。また、具体例の試料は、酸素濃度が検出下限($1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)以下であった。

【0086】一方、比較例1及び比較例2は、図2(b)に示すように、Mg濃度に関しては、熱処理の前後にかかわらず、具体例の試料と同様に約 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。

【0087】また、比較例1及び比較例2は、熱処理前に、水素濃度が約 $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。また、比較例1及び比較例2は、熱処理後に、水素濃度が、多層成長膜内部では検出下限($2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)以下であったが、成長層最表面では約 $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ となった。また、比較例1及び比較例2では、さらに熱処理を30分加えても、成長層最表面では $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度の水素が検出された。

【0088】さらに、比較例1及び比較例2は、熱処理前に、炭素濃度が成長層内で約 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ で一定であった。また、比較例1及び比較例2は、熱処理後に、炭素濃度が成長層表面で $8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度に増加していた。また、比較例1及び比較例2では、熱処理前の酸素濃度は検出下限($1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)以下であったが、熱処理後は表面付近で約 $7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 検出された。なお、この熱処理後の酸素濃度の約 $7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ は、最低の測定結果を抽出したものであり、通常、これより約1桁以上は高い値を示す。

【0089】(面内方向の不純物濃度分布)次に、具体例の試料及び比較例1の試料について、SIMS分析により、p型コンタクト層の表面付近の不純物濃度の面内分布を調べた。具体例及び比較例1の試料における、炭素(C)、酸素(O)、水素(H)、珪素(Si)に関して調べた。これらの結果を図3～図10に示す。なお、これらの図は、不純物濃度の面内分布に対応し、面内での各不純物のクラスターのカウント数が、図中右側におけるカウント数と濃淡との対応テーブルに基づき、マッピングにより示される。

【0090】具体例の試料は、図3、図4、図5及び図6に示すように、表面から100nmだけ深い位置での炭素濃度、酸素濃度、水素濃度及び珪素濃度の面内分布が略均一であり、いずれの不純物に対しても局所的に高

い部分が存在しない。即ち、具体例の試料は、各不純物の濃度の最大値が面内における同一不純物の濃度の平均値の5倍以下であった。

【0091】次に、比較例1の試料の結果について、図面の表示法を述べた後に説明する。図7、図8、図9及び図10は、前述した図3等と同じであり、各不純物のクラスターのカウント数を濃淡で分けて示している。

【0092】ここで、比較例1の試料は、図7、図8、図9及び図10に示すように、炭素濃度、酸素濃度、水素濃度及び珪素濃度の面内分布に関し、面内に局所的に高い部分が存在する。

【0093】即ち、比較例1における不純物濃度の値は、高濃度の部分が平均的な濃度の部分に比べ、1桁程度も高い。特に、炭素濃度は、高濃度の部分の値が $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であり、平均的な濃度の部分の値が $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であった。即ち、比較例1は、炭素濃度に関し、高濃度の部分が平均的な濃度の部分に比べ、2桁程度も高い。

【0094】また比較例1においては、図7及び図8に示すように、炭素濃度及び酸素濃度(図示せず)の局所的に高い部分が最表面から1 μm の深さでも存在する。一方、具体例の試料は、このような炭素濃度及び酸素濃度の局所的に高い部分は存在しない。なお、具体例の試料では、アニール処理を施すことにより、上述のような炭素濃度及び酸素濃度の局所的に高い部分が生じる。

【0095】比較例1では、炭素濃度及び酸素濃度の局所的に高い部分が存在することにより、不均一注入(電流)非発光領域の生成、導波への影響、その他、抵抗、エレクトロマイグレーション、歪み、熱特性等への悪影響が生じ、素子の信頼性を低下させる。なお、本発明に係わる具体例では、このような問題はない。

【0096】また、特に述べなかったが、水素濃度及び珪素濃度に関しても、比較例1では局所的に高い部分が存在する一方、具体例では局所的に高い部分が存在しない。

【0097】(キャリアガスによる特性の変化)次に、本発明において主キャリアガスを窒素ガスとしたことによる特性の違いを本発明に係わる具体例と従来に係わる比較例1とを用いて調べた。その結果を図11～図14に示す。なお、各図中の“nitrogen carrier gas”は具体例を示し、“hydrogen carrier gas”は比較例1を示す。

【0098】図11はGaIn層における成長速度(膜厚)のウェハ面内分布を示す図であり、膜厚の面内分布に対応する。図中、縦軸は膜厚に対応する成長速度を示す。なお、成長速度は、膜厚を成長時間で除して得た値である。膜厚は、周知の走査型電子顕微鏡(SEM)により測定された。横軸は、ウェハ内におけるガスの上流側の所定位置を“front”として示し、下流側の所定位置を“back”として示している。ウェハの中心の位置は

“center”として示している。図示するように、具体例の膜厚分布は、ウェハ面内で略均一である。一方、比較例の膜厚分布は、“front”と“back”との間でV字型に不均一となっている。

【0099】図12はGa_{0.99}N層における成長速度（膜厚）の成長温度依存性を示す図であり、膜厚の成長温度依存性に対応する。縦軸は、Ga_{0.99}N層の中央部における成長速度（膜厚／成長時間）を示す。膜厚測定は、周知のSEMが用いられた。横軸は成長温度を示す。図示するように、具体例は1000℃～1100℃の成長温度にてGa_{0.99}N層の膜厚が略一定である。一方、比較例1は、1050℃～1120℃に成長温度が上がるにつれて膜厚が低下している。

【0100】図13はp型伝導層18, 19におけるアクセプタ濃度（p型キャリア密度）の成長温度依存性を示す図である。アクセプタ濃度は、周知のC-V法により測定された。図示するように、具体例は1000℃～1100℃の成長温度にてアクセプタ濃度が略一定である。一方、比較例1は、1050℃～1150℃に成長温度が上がるにつれてアクセプタ濃度が増加している。

【0101】図14は電流注入（クラッド）層に用いられるGaAlN層におけるAl組成のウェハ面内分布を示す図である。縦軸はAl組成を示し、横軸は図11と同じである。Al組成は、周知のX線回折により測定された。図示するように、具体例のAl組成のばらつきは、比較例1のAl組成のばらつきよりも小さい。

【0102】以上の実験結果から、p型伝導層となる薄膜層を水素キャリアガス中で成長させ、成長後の熱処理によりp型化させる比較例1及び比較例2では、多層構造最表面、即ち発光素子の場合にはp型コンタクト層の最表面に熱処理によると推測される水素、炭素及び酸素の濃度の増加が見られ、この水素の存在により最表面に存在するMgが不活性化している、また同時に最表面に存在する炭素及び酸素により高抵抗化されており、p側電極とのオーミック接触が得られないと考えられる。

【0103】一方、本発明に係わる具体例の試料では、成長過程のキャリアガスが実質的に窒素ガスであることから、Mgに水素が結合しにくいのでMgが熱処理無しに活性化できるので、成長後の熱処理を不要として熱処理に起因する成長層最表面への水素、炭素及び酸素等の偏在を無くし、水素によるMgの不活性化と、炭素及び酸素による表面の高抵抗化とを阻止することができる。

【0104】即ち、本実施形態によれば、成長後の熱処理を不要として低コスト化及び生産性の向上を図りつつ、p型伝導層の品質を向上させ、発光ダイオードに比べ高電流注入が必要な半導体レーザでも素子の動作電圧を大幅に低減でき、レーザ発振を容易化させ、素子寿命を大幅に延長させ、信頼性を向上させることができる。

【0105】また、本実施形態によれば、従来方式の比較例1とは異なり、局所的に炭素濃度や酸素濃度などの

高い領域が存在しないため、不均一な電流注入、非発光領域の生成、導波への影響、その他、抵抗、エレクトロマイグレーション、歪み、熱特性への悪影響などを排除でき、信頼性をより向上させることができる。

【0106】さらに、本実施形態によれば、主キャリアガスとして窒素ガスを用い、その他のキャリアガスとして水素ガスを少量含有しているので、半導体層中のMgについては窒素ガスにより活性化を促進し、原料ガス中のMgについては水素ガスにより原料ガスの分解を促進してMgを半導体層中に混入させ易くするので、より一層、Mgの活性化率の向上を図ることができる。

【0107】また、本実施形態によれば、窒素ガスの流量としては、水素ガスの流量の5倍乃至2000倍の範囲内にあるので、窒素が5倍よりも少なくてもMgの活性化の妨げられる成長雰囲気と、窒素が2000倍よりも多くてもMgの原料ガスの分解の妨げられる成長雰囲気とを除外できるため、前述した作用効果を容易かつ確実に奏することができ、製造工程の安定性を向上させることができる。

【0108】また、本実施形態によれば、p型In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-m-n}（0<x、0≤y、0≤z、0<x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む）層の成長温度としては、500℃乃至1230℃の範囲内にあるので、500℃よりも低温であって成長中にp型伝導の得られない温度領域と、1230℃よりも高温であって良好な結晶の得られない温度領域とを除外できるため、前述した作用効果を容易かつ確実に奏することができ、製造工程の安定性を向上させることができる。

【0109】また、本実施形態の製造工程の安定性に関しては図11～図14にも示した通りである。

【0110】即ち、本実施形態によれば、膜厚の面内分布が大幅に改善されるので、歩留まりや信頼性を向上させることができる。また、本実施形態は、従来に比べ、膜厚の成長温度依存性が少ないので、成長毎（run to run）における膜厚のばらつきを大幅に減少でき、前述した歩留まり及び信頼性に加え、再現性をも向上できる。

【0111】また、本実施形態は、従来に比べ、p型伝導層におけるアクセプタ濃度の成長温度依存性を大幅に改善できるので、ウェハ面内や成長毎（run to run）のアクセプタ濃度のばらつきを低減でき、再現性、歩留まり及び信頼性を向上できる。

【0112】また、本実施形態は、従来に比べ、電流注入層に用いるGaAlN層のAl組成分布を大幅に改善できるので、再現性、歩留まり及び信頼性を向上できる。

【0113】またさらに、本実施形態は、従来に比べ、成長温度を40～60℃程度も低下させることができる。即ち、従来、低温成長のInGa_{0.99}N系活性層は、特に高いIn組成をもつ場合、上部に高温成長のp型電流

注入(クラッド)層並びにp型コンタクト層が形成されると、その高温により変質して結晶品質が低下してしまう問題がある。一方、本実施形態では、成長温度を低下できるので、このような問題を解決でき、活性層の品質を保持することができる。

【0114】(第2の実施形態)次に、本発明の第2の実施形態に係わる半導体レーザについて説明する。

【0115】図15はこの半導体レーザの構造を示す断面図である。この半導体レーザは、サファイア基板31上に、バッファ層32、n型Ga_{0.9}In_{0.1}N層33、n型Al_{0.3}Ga_{0.7}N電流注入層34、Ga_{0.9}In_{0.1}N層35、多重量子井戸構造(MQW)の活性層領域36、Ga_{0.9}In_{0.1}N層37、p型Al_{0.3}GaN電流注入層38が形成されている。

【0116】ここで、n型Al_{0.3}GaN電流注入層34乃至p型Al_{0.3}GaN電流注入層38は、高抵抗のGa_{0.9}In_{0.1}N層39を用いる埋込みメサ構造をしたダブルヘテロ構造を形成している。

【0117】さらに、p型Al_{0.3}GaN電流注入層38及び高抵抗のGa_{0.9}In_{0.1}N層39の上には、p型Ga_{0.9}In_{0.1}N層40及びp型Ga_{0.9}In_{0.1}Nコンタクト層41が形成されている。

【0118】p型Ga_{0.9}In_{0.1}Nコンタクト層41上には、p側電極43が形成されている。エッチング等により一部が露出されたn型Ga_{0.9}In_{0.1}N層33上には、n側電極42が形成されている。

【0119】次に、以上のような半導体レーザの製造方法及び作用について説明する。

【0120】まず、サファイア基板31は、有機溶媒及び酸によって洗浄された後、MOCVD装置の加熱可能なサセプタ上に載置される。次に、水素が20L/分の流量で流されながら、温度1200℃で約10分間、サファイア基板表面は気相エッチングされる。次に、温度が550℃まで降温され、サファイア基板31上にバッファ層32が形成される。次に温度が1100℃まで昇温され、水素が15L/分、窒素が5L/分、TMGが100cc/分、アンモニアが10L/分、シランが5cc/分の流量でそれぞれ約1時間流されて、n型Ga_{0.9}In_{0.1}N層33が約2μmの厚さに形成される。

【0121】これに、温度を1100℃で保持した状態で、TMA50cc/分の流量を約15分間加えることによってn型Al_{0.3}GaN電流注入層34が約500nmの厚さに形成された後、再度TMAの供給が停止され、約10分間の供給でGa_{0.9}In_{0.1}N層35が約200nmの厚さに形成される。

【0122】次に、TMGの供給が停止され、基板温度が780℃まで降温される。この温度で、TMGが10cc/分、アンモニアが10L/分、水素が30cc/分、窒素が約19.7L/分流され、この中にTMIが流量140cc/分と15cc/分との組合せで約1.5分ずつ20回繰り返し切り替えられて供給され、最後に15cc/分で3分間供給されることにより、多重量

子井戸構造(MQW)の活性層領域36が形成される。

【0123】次に、水素が40cc/分、窒素が19.96L/分、アンモニアが10L/分の流量で流されながら、1100℃まで4分間かけて昇温される。昇温時の雰囲気は水素であると活性層領域がエッチングされるので、この過程での雰囲気は窒素であることが望ましい。

【0124】次に、温度が1100℃で保持され、水素が500cc/分、窒素が14.5L/分、TMGが100cc/分、アンモニアが10L/分、Cp₂Mgが50cc/分の流量で約10分間供給されて、Ga_{0.9}In_{0.1}N層37が約200nmの厚さで形成される。

【0125】これにTMAが50cc/分の流量で約15分間加えられることによってp型Al_{0.3}GaN電流注入層38が約500nmの厚さに形成される。ただし、上記p型層を形成する際の有機金属原料のキャリアガスは水素とした。この状態で室温まで降温し、MOCVD装置から取り出し、周知の熱CVD装置内で表面に幅20μmのSiO₂膜が形成される。次に、ウェハをRIE装置内に置き、開口部がBCl₃ガスによってメサ構造にエッチング除去される。このようにして作製されたウェハは再びMOCVD装置内のサセプター上に載置され、窒素30L/分の中で1100℃まで昇温される。

【0126】次に、温度1100℃で、水素が500cc/分、窒素が14.5L/分、TMGが100cc/分、アンモニアが10L/分、DMZ(ジメチルジンク)が50cc/分の流量で約1時間供給され、i型Ga_{0.9}In_{0.1}N層39によりn型Al_{0.3}GaN電流注入層34からp型Al_{0.3}GaN電流注入層38までが埋込構造とされる。このようなi型Ga_{0.9}In_{0.1}N層の形成を、本実施形態ではメサエッチング後の成長で形成したが、エッチング除去せずに水素や酸素などをイオン注入することによって作製することも可能である。例えば、水素では200keV、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の注入で実現することができる。

【0127】次に、温度が1100℃で保持されたまま、水素が30L/分で約1分間流され、p型Al_{0.3}GaN電流注入層38上に残っているSiO₂がエッチング除去される。

【0128】次に、温度が1100℃で保持されたまま、主キャリアガスが水素から窒素へ切り替えられ、水素が500cc/分、窒素が14.5L/分、TMGが100cc/分、アンモニアが10L/分、Cp₂Mgが50cc/分の流量で約27分間供給されて、p型Ga_{0.9}In_{0.1}N層40が約900nmの厚さに形成される。さらに、Cp₂Mgが150cc/分に流量が増加され、3分間供給されることによって、p型Ga_{0.9}In_{0.1}N層41が厚さ100nmで形成される。この層は熱処理などの後工程を必要とせずにp型結晶を実現できた。さらに、これらの層40及び41を成長する際には、 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

程度のZnを加えておくことにより、キャリアの不活性化機構が低減され、キャリア濃度は約2倍に増加した。

【0129】次に、TMG及びCp₂Mgの供給が停止され、基板温度が室温まで降温される。ただし、1100°Cから350°Cまでは水素500cc/分、窒素14.5L/分、アンモニア10L/分が引き続き供給され続け、350°Cでアンモニアの供給が停止される。

【0130】このようにして形成されたレーザ構造を、MOCVD装置から取り出し、周知の真空蒸着法やスパッタ法などを用いて、n型Ga_{0.53}In_{0.47}N層33に対しては、Pt(厚さ50nm)、Ni(厚さ50nm)、Au(厚さ2μm)をこの順で形成し、良好なオーミック接触をもつn側電極42とした。一方、p型Ga_{0.53}In_{0.47}N層41側に、順にPd(厚さ20nm)、Ti(厚さ30nm)、Pt(厚さ20nm)、Au(厚さ2μm)を形成し、窒素中500°C、1分間の熱処理を施すことにより、 $7 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ 程度のオーミックなp側電極43とした。ここでは、電極に上述したものをを用いたが、これらに示した金属と、Al、Sc、Mg、Si、Crなどとの積層構造或いは合金層などを使用可能である。

【0131】次に、このレーザ構造は基板側からスクライバなどにより、へき開され、共振器ミラーが形成された。このようにして作製された半導体レーザは波長420nmで連続発振した。また、この素子の動作電圧は4.7Vでしきい電流密度は3kA/cm²であった。

【0132】上述したように第2の実施形態によれば、第1の実施形態の効果に加え、内部電流狭窄構造の青色半導体レーザを実現させることができる。

【0133】なお、第2の実施形態の変形例としては、2つのp型Ga_{0.53}In_{0.47}N層40、41を形成する際の主キャリアガスの切替えタイミングを変えるものがある。即ち、上述した成長条件において、下層のp型Ga_{0.53}In_{0.47}N層40の形成時には、主キャリアガスは水素のままとし、最上層のp型Ga_{0.53}In_{0.47}N層41の形成前に、主キャリアガスを窒素に切り替え、しかる後、このp型Ga_{0.53}In_{0.47}N層41を形成しても、本発明と同様に高いMg活性化率が得られる。

【0134】理由は、下層のp型Ga_{0.53}In_{0.47}N層40の形成時にMgが活性化されなくても、最上層のp型Ga_{0.53}In_{0.47}N層41の形成時に、成長温度が1100°Cと高温であるため、ある種の熱処理効果が下層のp型Ga_{0.53}In_{0.47}N層40に作用するものと推測される。なお、上層のp型Ga_{0.53}In_{0.47}N層41は、元々窒素雰囲気中で形成されるので、Mgの活性化率が高いのは言うまでもない。

【0135】(第3の実施形態)次に、本発明の第3の実施形態に係わる発光ダイオードについて説明する。

【0136】図16はこの発光ダイオードの構造を示す断面図である。この発光ダイオードは、n型の2H型SiC基板51を有しており、基板51上にGa_{0.53}In_{0.47}NとSiCとが1:9で混在した混在層52が形成され、混在層52上にn型Ga_{0.53}In_{0.47}N層53、n型In_{0.53}Ga_{0.47}N層54、p型Ga_{0.53}In_{0.47}N層55がこの順で積層されている。使用されるドーパントは、n型Ga_{0.53}In_{0.47}N層53がSi、p型Ga_{0.53}In_{0.47}N層55がMgである。n型In_{0.53}Ga_{0.47}N層54とp型Ga_{0.53}In_{0.47}N層55成長中のみ主キャリアガスとして窒素が使用され、原料ガスとしてアンモニアと有機Ga原料とが使用され、p型ドーパントとして有機Mg原料が使用される。また、有機Mg原料のキャリアガスには水素が使用される。

【0137】一方、n型In_{0.53}Ga_{0.47}N層54とp型Ga_{0.53}In_{0.47}N層55以外の層の成長時には主キャリアガスとして水素が使用される。p型及びn型Ga_{0.53}In_{0.47}N層55、53のキャリア濃度はいずれも $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である。

【0138】また、SiC基板51にはn側電極56が形成され、p型Ga_{0.53}In_{0.47}N層55にはp側電極57が形成される。

【0139】このようにして得られた多層膜にn及びp電極を形成して、発光ダイオードを作製したところ、前述同様に、p側電極のコンタクト抵抗を低減できたことにより、素子寿命が従来の約5倍に改善され、信頼性が大幅に向上された。

【0140】(第4の実施形態)次に、本発明の第4の実施形態に係わる半導体レーザについて図1を用いて説明する。

【0141】即ち、本実施形態は、具体例の形態(第1の実施形態)に加え、減圧成長法、光励起法、クラッキング法のいずれかを用いてプラズマ状態の窒素を供給することにより、p型Al_{0.1}Ga_{0.9}N電流注入層18及びp型Ga_{0.53}In_{0.47}Nコンタクト層19を形成するものである。

【0142】具体的には例えば、前述同様に、Ga_{0.53}In_{0.47}N光ガイド層17が形成された後、主キャリアガスが水素から窒素に切り替えられると共に、TMG、TMA及びこれら原料ガスのキャリアガスとしての水素ガスの供給が停止される。

【0143】続いて、上記のいずれかの方法により、活性窒素原子の供給が可能な状態に達するまで基板温度を降温する、NH₃を供給しつづけるなどの方法で、基板上に既に形成した成長層からのGa、In、N等の解離を抑制する。

【0144】次に、窒素ガス及び上記原料ガスが一定量導入され、排気速度等の調節により反応室内が所定の圧力とされる。

【0145】ここで、反応室内に発生したプラズマ等により、p型Al_{0.1}Ga_{0.9}N電流注入層18及びp型Ga_{0.53}In_{0.47}Nコンタクト層19が順次形成される。

【0146】以下、原料ガスの供給が停止され、基板温度が自然降温される。

【0147】なお、以下の電極形成工程などは前述と同様であり、青色半導体レーザが形成される。

【0148】この青色半導体レーザは、約30mAという低いしきい値電流で室温連続発振することができた。

【0149】上述したように第4の実施形態によれば、窒素プラズマ等の活性窒素原子を用いて、p型AlGa_N電流注入層18及びp型Ga_Nコンタクト層19を形成することにより、窒素空孔密度を低減でき、MgがGaのサイトに入り易くなることにより、第1の実施形態と同等以上の効果を得ることができた。

【0150】また、活性層窒素原子の供給により、アンモニアの使用量を低減でき、これにより、膜中のMgの活性化率がより向上し、さらに生産コストを大幅に低減できる。

【0151】なお、数Torr程度以下の雰囲気にするにより、Ga(Al)Nのうち、Nのサイトの空孔が多く発生し、このNのサイトにMgが入って不活性化し易かったことも考えられる。しかしながら、本実施形態によれば、窒素プラズマを用いているので、Ga(Al)NにおけるNのサイトの空孔が減少し、MgがGaのサイトに入って活性化したので、青色半導体レーザの室温連続発振を実現することができた。

【0152】また、本実施形態は、第2の実施形態に係わるp型Ga_N層40、41、第3の実施形態に係わるp型Ga_N層55についても同様に適用可能である。即ち、これらp型Ga_N層40、41、55をプラズマを用いて形成しても、本実施形態と同様にMgの活性化率を向上させることができる。また、プラズマとしては、直流プラズマ、高周波プラズマ、マイクロ波プラズマのいずれを用いてもよい。

【0153】(第5の実施形態) 以上は、Inを含まないp型Ga_N系半導体層を電極とのコンタクト層に用いた場合の各実施形態であった。次に、第5～第9の実施形態として、Inを含むGa_N系半導体(In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-m-n} (0<x, 0≤y, 0≤z, 0<x+y+z≤1, 0<m, 0≤n, 0<m+n≤1を含む))層を電極とのコンタクト層に用いた場合の各実施形態について説明する。なお、始めに原理的な実施形態を説明し、続いて具体的な実施形態について述べる。また、基板温度やキャリアガスの流量などは、前述した第1～第2の実施形態と同様のため、以下の各実施形態ではその詳しい説明は省略する。

【0154】図17は本発明の第5の実施形態に係わる窒化物系半導体素子の原理的な層構成を示す断面図である。この窒化物系半導体素子は、サファイア基板61上に、n型Ga_N(In_xAl_yGa_{1-x-y}Nにてx=y=0)層62、p型Ga_N層63、p型InGa_N(In_xAl_yGa_{1-x-y}Nにて、0<x<1, 0=y)層64が順次形成されている。なお、この構造によれば、p型Ga_N層63とn型Ga_N層62とでpn接合が形成される。

【0155】(深さ方向の不純物濃度分布) 図17に示す本発明構造について、図18(a)に示すように、SIMS分析により、成長層の深さ方向に沿ってMg及び

水素(H)の各濃度分布を調べた。また、比較のために、本発明構造からp型InGa_N層64を省略した従来構造についても図18(b)に示すように、深さ方向に沿って不純物濃度分布を調べた。

【0156】その結果、両図からわかるように、p型Ga_N層63及びp型InGa_N層64の両層のMg濃度が $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ のとき、従来(製法)構造によるp型Ga_N層の水素濃度が $8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であるのに対し、本発明構造の、p型InGa_N層64及びp型Ga_N層63の両層の水素濃度は $6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ である。この値は、従来のp型Ga_N層の成長後、窒素中で750℃で30分間の熱処理を加えた後の水素濃度とほぼ同一値である。

【0157】また、図示はしないが、p型InGa_N層64は、表面付近の酸素濃度が $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以下であり、表面付近の炭素濃度が $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下であって、夫々最表面から100nm以上深い位置から基板側に向けて $3 \sim 10 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の範囲内で略均一となっていた。即ち、表面付近に加え、素子内も十分に低抵抗となっていた。一方、従来のp型Ga_N層は、表面付近の酸素濃度、表面付近の炭素濃度共に、夫々1桁以上高い値であった。

【0158】(C-V測定) 図19は以上のSIMS分析の試料に対し、C-V測定にて実質的なアクセプタ濃度を測定した結果を示す図である。本発明構造のp型InGa_N層64は窒素リッチの雰囲気中で成長するため、as grownでも低抵抗のp型層となる。このときのp型Ga_N層63は、図示するように、as grownで低抵抗のp型層となり、その値($5.4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)は、従来構造のp型Ga_N層(as grownでは高抵抗)の成長後、窒素雰囲気中で熱処理後に得られる値とほぼ等しい。即ち、Inを含む半導体層であるp型InGa_N層64を上層に備えたので、下層のp型Ga_N層63中への水素の取り込まれが抑制され、Mgの活性化が促進されと考えられる。

【0159】(変形構成) なお、図17に示す本発明構造は、図20に示すように、p型InGa_N層64に代えて、n型InGa_N(In_xAl_yGa_{1-x-y}Nにて0<x<1, 0=y)層65を最上層に備えてもよい。

【0160】また、本発明構造は、p型Ga_N層63とp型InGa_N層64の間に、p型InGa_N層64よりもInの成分比の低いp型InGa_N層を介在させて設け、容易に格子整合をとるようにしてもよい。

【0161】また、図21に示すように、アンドロップi型InGa_N層66を挟んでp型Ga_N層63とn型Ga_N層62とでpin接合を形成してもよい。本発明は、pn接合又はpin接合のいずれを適用してもよい。

【0162】また、図22に示すように、表面モフォロジの改善のため、n型Ga_N層62とサファイア基板6

1との間に、GaNバッファ層71やアンドープ又はn型Ga_{0.9}N層72を形成してもよい。さらに、アンドープi型InGa_{0.5}N層66の下層にn型AlGa_{0.3}N層73を形成し、アンドープi型InGa_{0.5}N層66の上層にp型AlGa_{0.3}N層74を形成し、これら両AlGa_{0.3}Nクラッド層73、74とアンドープi型InGa_{0.5}N層66とでpin接合を形成してもよい。

【0163】(第6の実施形態)図23は本発明の第6の実施形態に係わる窒化物系半導体素子の原理的な構成を示す断面図である。この窒化物系半導体素子は、電流狭窄構造を有するものであり、サファイア基板81上に、アンドープGa_{0.9}N下地層82、n型Ga_{0.9}Nコンタクト層83、アンドープInGa_{0.5}N活性層84及びp型Ga_{0.9}N電流注入層85が順次形成されている。

【0164】また、p型Ga_{0.9}N電流注入層85上には、複数のn型Ga_{0.9}N電流狭窄層86が選択的に形成されている。また、p型Ga_{0.9}N電流注入層85上及びn型Ga_{0.9}N電流狭窄層86上には、p型InGa_{0.5}Nコンタクト層87が形成されている。

【0165】次に、以上のような電流狭窄構造を有する窒化物系半導体素子の製造方法及び作用について説明する。

【0166】この窒化物系半導体素子は、図24(a)に示すように、1回目のMOCVD成長により、サファイア基板81上に、アンドープGa_{0.9}N層82、n型Ga_{0.9}N層83、アンドープGa_{0.5}N活性層84、p型Ga_{0.9}N電流注入層85、n型Ga_{0.9}N電流狭窄層86が同一チャンパー内で連続的に形成されている。その後、図24

(b)に示すように、n型Ga_{0.9}N電流狭窄層86が部分的にエッチング除去される。しかる後、図24(c)に示すように、2回目のMOCVD成長(再成長)により、p型InGa_{0.5}Nコンタクト層87が形成される。

【0167】なお、p型ドーパントには、Mg又はZnが用いられる。

【0168】以上の製造方法によると、再成長により形成されたp型InGa_{0.5}Nコンタクト層87は、前述同様に低酸素濃度及び低炭素濃度を有し、熱処理をせずとも低抵抗のp型層となる。

【0169】また、1回目に成長させたp型Ga_{0.9}N電流注入層85のうち、上層のn型Ga_{0.9}N電流ブロック層86が除去された部分、即ち再成長時に表面がチャンパー内で露出していた部分は、C-V測定の結果、アクセプタ濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のp型低抵抗層であった(SIMS分析の結果、Mg濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった)。

【0170】一方、p型Ga_{0.9}N電流注入層85のうち、n型Ga_{0.9}N電流ブロック層86で覆われた部分は再成長中にp型低抵抗とはならなかった。

【0171】上述したように本実施形態によれば、再成長により、p型InGa_{0.5}Nコンタクト層87を形成する

ので、熱処理を不要としつつ低抵抗のp型層を得られると共に、電流狭窄をより促進させることができる。

【0172】(変形構成)なお、本実施形態の構造は、図25に示すように、サファイア基板81と、アンドープGa_{0.9}N下地層82との間に、Ga_{0.9}Nバッファ層82aを設けてもよい。また、図25に示すように、アンドープInGa_{0.5}N活性層84とn型Ga_{0.9}Nコンタクト層83との間に、n型AlGa_{0.3}N電流注入層91を設けると共に、p型Ga_{0.9}N電流注入層85に代えて、p型AlGa_{0.3}N電流注入層95を備えてもよい。また、p型Ga_{0.9}N電流注入層85又はp型AlGa_{0.3}N電流注入層95のいずれでも、n型Ga_{0.9}N電流狭窄層86又はn型InGa_{0.5}N電流狭窄層のうちの所望の層が使用可能である。

【0173】(第7の実施形態)図26は本発明の第7の実施形態に係わる半導体レーザの構成を示す断面図であり、図24(a)~(c)及び図25と同一部分には同一符号を付して説明する。この半導体レーザは、サファイア基板81上に、Ga_{0.9}Nバッファ層82a、アンドープGa_{0.9}N下地層82、n型Ga_{0.9}Nコンタクト層83、n型AlGa_{0.3}N電流注入層91、アンドープGa_{0.5}Nガイド層92、MQW構造のアンドープAlGa_{0.3}N活性層93、p型Ga_{0.9}Nガイド層94、p型AlGa_{0.3}N電流注入層95、p型Ga_{0.9}N電流注入層85が順次形成されている。

【0174】p型Ga_{0.9}N電流注入層85上には、n型Ga_{0.9}N電流狭窄層86が選択的に形成されている。また、p型Ga_{0.9}N電流注入層85上並びにn型Ga_{0.9}N電流狭窄層86上には、p型InGa_{0.5}Nコンタクト層87が形成されている。

【0175】p型InGa_{0.5}Nコンタクト層87上にはp側電極97が形成されている。エッチング等により一部が露出されたn型Ga_{0.9}Nコンタクト層83上にはn側電極96が形成されている。

【0176】次に、以上のような半導体レーザの製造方法及び作用について説明する。

【0177】図27(a)に示すように、サファイア基板81の上に、MOCVD法により、50nm厚のアンドープGa_{0.9}N(In_xAl_{1-y}Ga_{1-x-y}Nで $x=y=0$)バッファ層82a、2μm厚のアンドープGa_{0.9}N下地層82、4μm厚のn型Ga_{0.9}Nコンタクト層83、0.3μm厚のn型Al_qGa_{1-q}N($0 \leq q \leq 1$)電流注入層91、0.1μm厚のアンドープGa_{0.5}Nガイド層92、In_xGa_yAl_{1-x-y}Nからなる総計膜厚0.1μmの多重量子井戸構造からなるアンドープInGa_{0.5}N活性層93、0.1μm厚のp型Ga_{0.9}Nガイド層94、0.3μm厚のp型Al_qGa_{1-q}N($0 \leq q \leq 1$)電流注入層95、0.5μm厚のp型Ga_{0.9}N電流注入層85、1μm厚のn型Ga_{0.9}N(Al_qGa_{1-q}Nで $q=0$)電流狭窄層86が連続成長により形成される。

【0178】なお、n型の不純物密度はモノシラン(S

iH₄)の導入により、適宜制御される。同様に、p型の不純物密度はビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp₂Mg)の導入により、適宜制御される。

【0179】次に、図27(b)に示すように、n型GaN電流狭窄層86上を部分的にパターニングし、エッチング等によりp型GaN電流注入層85を最表面に露出させるように部分的にn型GaN電流狭窄層86が除去される。

【0180】また、p型GaN電流注入層85上並びにn型GaN電流狭窄層86上には、図27(c)に示すように、MOCVD法により、1.5μm厚のp型InGaN(In_xAl_yGa_{1-x-y}Nにて、0<x≤0.3、y=0)コンタクト層87が形成される。このとき、成長温度は750℃~1100℃とし、原料ガスのキャリアガスには水素を用い、主キャリアガスとしては窒素ガスを用いている。

【0181】ここで、得られたウェハはMOCVD炉から取り出され、部分的にSiO₂等によってマスキングされ、図28(a)に示すように、n型GaNコンタクト層83まで達する深さにエッチングされる。

【0182】次に、サファイア基板81は、GaN系半導体層82a~95を堆積した側と反対側の面の研磨等により、100μm程度の厚さに形成される。

【0183】図28(b)に示すように、n型GaNコンタクト層83上に例えばTi-Au等の金属によるn側電極96が形成される。しかる後、マスクのSiO₂等が除去され、図28(c)に示すように、p型InGaNコンタクト層87上に例えばPt、Ti/Au、Ni等からなるp側電極97が形成される。

【0184】なお、ここで、p型InGaNコンタクト層87は、表面酸素濃度が5×10¹⁸cm⁻³以下であり、表面炭素濃度が5×10¹⁹cm⁻³以下であり、低抵抗で良好なオーミックコンタクトを有していた。

【0185】このように得られたウェハはスクライプやへき開、或いはドライエッチング等により、適当な大きさに切り分けて、多数のチップを得る。そうしてこれらのチップを所定のステム(ワイヤフレーム)にマウントし、ワイヤボンディング後モールドイングすれば、本発明のGaN系レーザが完成される。

【0186】この半導体レーザは、発光波長400nmにて低しきい値で発振する良好な特性を得ることができた。

【0187】上述したように本実施形態によれば、従来と比べ、プロセスを簡略化することができる。即ち、本実施形態によれば、従来の連続エピタキシャル成長に加え、p型InGaN系半導体層を成長させるという単純な工程を付加するだけで、p型クラッド層及びp型コンタクト層の水素の取り込みに関したアクセプタの不活性化を抑制させることができる。

【0188】よって、実質的には熱処理等がなくなるた

め、製造工程が減少される。また成長後の熱処理という工程による表面の汚染や不純物の結晶中での拡散等による素子特性の低下を招く要因を除去することができる。

【0189】また、表面の酸素濃度、炭素濃度を低減できるので、低抵抗で良好なオーミックコンタクトを形成でき、動作電圧を低下させ、もって、発光波長400nmにて低しきい値(低動作電圧)で発振する良好な特性の半導体レーザを得ることができた。

【0190】さらに、p型ドーパントの種類(Mg等)、p型InGaNコンタクト層87の膜厚(50nm~1500nm)やInの成分比x(0<x≤0.3)、キャリアガスの種類(水素ガスやアンモニアを含む原料ガス、窒素ガスからなるキャリアガス)及び流量(窒素ガス:水素ガス=5~2000:1)などが適切な範囲にあるので、以上の効果を容易且つ確実に実現させることができ、素子特性や製造工程の安定性を向上させることができる。

【0191】(変形構成)なお、本発明の第7の実施形態は、図2.9に示すように、1回目の成長におけるp型GaN電流注入層85が省略された構造でも良い。この場合、2回目の成長により形成される層は、図30に示すように、p型GaN層85aとp型InGaNコンタクト層87との2層構造であっても良い。

【0192】(第8の実施形態)次に、本発明の第8の実施形態に係わる半導体レーザについて説明する。

【0193】図31はこの半導体レーザの原理的な構成を示す断面図であり、図23と同一部分には同一符号を付して説明する。この半導体レーザは、屈折率導波型構造を有するものであり、サファイア基板81上に、アンドープGaN下地層82、n型GaNコンタクト層83、アンドープInGaN活性層84及びp型GaN電流注入層85が順次形成されている。

【0194】p型GaN電流注入層85は、選択エッチングによりリッジが形成されている。また、p型GaN電流注入層85は、リッジ以外の部分上に複数のn型InGaN電流光閉込め層98が選択的に形成されている。また、p型GaN電流注入層85のリッジ上及びn型InGaN光閉込め層98上には、p型InGaNコンタクト層87が形成されている。

【0195】次に、以上のような屈折率導波型構造を有する半導体レーザの製造方法及び作用について説明する。

【0196】この半導体レーザは、図32(a)に示すように、1回目の成長により、サファイア基板81上に、アンドープGaN層82、n型GaN層83、アンドープGaN活性層84、p型GaN層85が同一チャンバー内で連続的に形成される。その後、図32(b)に示すように、p型GaN層85が部分的にエッチング除去されてリッジが形成される。また、図32(c)に示すように、このリッジ上にはSiO₂等のマスク99

が形成される。次に、 n 型 InGaIn 層 98 が再成長 (2 回目の成長) により、 SiO_2 等のマスク 99 以外の p 型 GaIn 層 85 上に選択成長される。その後、マスク 99 が除去され、3 回目の成長により、図 32 (d) に示すように、 p 型 InGaIn 層 87 が p 型 GaIn 層 85 のリッジ上及び n 型 InGaIn 層 98 上に形成される。

【0197】 以上のような屈折率導波型構造としても、電流狭窄構造と同様に p 型 InGaIn コンタクト層 87 が低酸素濃度及び低炭素濃度を有して低抵抗で良好なオーミックコンタクトを得られるため、発光波長 400 nm にて低しきい値で発振する良好な特性を得ることができる。

【0198】 (変形構成) なお、本実施形態の構造は、図 33 に示すように、サファイア基板 81 と、アンドープ GaIn 下地層 82 との間に、 GaIn バッファ層 82a を設けてもよい。また、図 33 に示すように、アンドープ InGaIn 活性層 84 と n 型 GaIn コンタクト層 83 との間に、 n 型 AlGaIn 電流注入層 91 を設けると共に、 p 型 GaIn 電流注入層 85 に代えて、 p 型 AlGaIn 電流注入層 95 を備えてもよい。

【0199】 また、 p 型 AlGaIn 電流注入層 95 を備えた場合、 n 型 InGaIn 光閉込め層 98 に代えて、 n 型 GaIn を光閉込め層として使用してもよい。即ち、 n 型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) 光閉込め層 98 において、 In の成分比 x を 0 としてもよい。なお、 n 型 GaIn を使用せず、 p 型 AlGaIn 電流注入層 95 に n 型 InGaIn 光閉込め層 98 を用いても良いことはいうまでもない。

【0200】 (第 9 の実施形態) 図 34 は本発明の第 9 の実施形態に係わる半導体レーザの構造を示す断面図であり、図 32 (a) ~ (d) 及び図 33 と同一部分には同一符号を付して説明する。この半導体レーザは、サファイア基板 81 上に、 GaIn バッファ層 82a、アンドープ GaIn 下地層 82、 n 型 GaIn コンタクト層 83、 n 型 AlGaIn 電流注入層 91、アンドープ GaIn ガイド層 92、MQW 構造のアンドープ InGaIn 活性層 93、 p 型 GaIn ガイド層 94 及び p 型 AlGaIn 電流注入層 95 が順次形成されている。

【0201】 p 型 AlGaIn 電流注入層 95 上は選択エッチングによりリッジが形成されている。 p 型 AlGaIn 電流注入層 95 は、リッジ以外の部分上に複数の n 型 InGaIn 電流光閉込め層 98 が選択的に形成されている。また、 p 型 AlGaIn 電流注入層 95 のリッジ上及び n 型 InGaIn 光閉込め層 98 上には、 p 型 InGaIn コンタクト層 87 が形成されている。

【0202】 p 型 InGaIn コンタクト層 87 上には p 側電極 97 が形成されている。エッチング等により一部が露出された n 型 GaIn コンタクト層 83 上には n 側電極 96 が形成されている。

【0203】 次に、以上のような半導体レーザの製造方法及び作用について説明する。

【0204】 前述同様に図 35 (a) に示すように、サファイア基板 81 の上に、MOCVD 法により、50 nm 厚のアンドープ GaIn ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ で $x=y=0$) バッファ層 82a、2 μm 厚のアンドープ GaIn 下地層 82、4 μm 厚の n 型 GaIn コンタクト層 83、0.3 μm 厚の n 型 $\text{Al}_q\text{Ga}_{1-q}\text{N}$ ($0 \leq q \leq 1$) 電流注入層 91、0.1 μm 厚のアンドープ GaIn ガイド層 92、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ からなる総計膜厚 0.1 μm の多重量子井戸構造からなるアンドープ InGaIn 活性層 93、0.1 μm 厚の p 型 GaIn ガイド層 94、0.3 μm 厚の p 型 $\text{Al}_q\text{Ga}_{1-q}\text{N}$ ($0 \leq q \leq 1$) 電流注入層 95 が連続成長により形成される。

【0205】 次に、図 35 (b) に示すように、 p 型 $\text{Al}_q\text{Ga}_{1-q}\text{N}$ ($0 \leq q \leq 1$) 電流注入層 95 上に SiO_2 層 99 等のパターニング及びマスクングが施され、エッチング等により p 型 $\text{Al}_q\text{Ga}_{1-q}\text{N}$ ($0 \leq q \leq 1$) 電流注入層 95 が選択的に途中まで除去されてリッジが形成される。

【0206】 続いて、図 35 (c) に示すように、選択成長により p 型 $\text{Al}_q\text{Ga}_{1-q}\text{N}$ ($0 \leq q \leq 1$) 電流注入層 95 のリッジ以外の部分上に n 型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) 光閉込め層 98 が 2 回目の成長により形成される。

【0207】 また、 p 型 AlGaIn 電流注入層 95 のリッジ上における SiO_2 層 99 等のマスクが除去される。さらに、MOCVD 法により、図 36 (a) に示すように、 p 型 AlGaIn 電流注入層 95 のリッジ上及びその両側の n 型 InGaIn 光閉込め層 98 上に、1 μm 厚の p 型の InGaIn ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $y=0$) 層 87 が形成される。なお前述同様に、このときの成長温度は 750°C ~ 1000°C とし、原料ガスのキャリアガスには水素を用い、主キャリアガスとしては窒素ガスを用いている。

【0208】 以下前述同様に、このウェハは、図 36 (b) に示すように、選択的に n 型 GaIn コンタクト層 83 まで達する深さまでエッチングされた後、サファイア基板 81 が研磨等により 100 μm 程度の厚さに形成される。

【0209】 また同様に、図 36 (c) に示すように、 n 型 GaIn コンタクト層 83 上に n 側電極 96 が形成され、 p 型 InGaIn コンタクト層 87 上に p 側電極 97 が形成される。なお、各電極 96、97 は前述同様の材料から形成可能である。

【0210】 電極付完了後のウェハは、前述同様に、へき開などにより、多数のチップに形成される。各チップは所定のステム (ワイヤーフレーム) にマウントされ、ワイヤボンディング後、モールドイングされ、完成品の GaIn 系レーザに加工される。

【0211】この半導体レーザは、前述同様にp型InGa_Nコンタクト層87が低酸素濃度及び低炭素濃度であって低抵抗で良好なオーミックコンタクトを有し、発光波長400nmにて低しきい値で発振する良好な特性を得ることができた。

【0212】上述したように本実施形態によれば、第7の実施形態の効果に加え、p型 $\text{Al}_q\text{Ga}_{1-q}\text{N}$ ($0 \leq q \leq 1$) 層95のリッジ部とリッジ部以外の膜を適当に定め、n型の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) 層98のバンドギャップエネルギーをアンドープInGa_N活性層93のバンドギャップエネルギーより小さくするように組成 x を適当に決めるより、電流狭窄型構造だけでなく屈折率導波型構造の半導体レーザをも形成することができる。

【0213】(第10の実施形態) 図1、図15、図16、図28の構造の半導体レーザを有機金属気相成長(MOCVD)法により、アンモニアガス(NH_3)、有機金属原料(TM_G, TMA, TMI)、及びドーパント原料(Cp_2Mg , SiH_4)を用いて形成する。但し、p型伝導を有する層のみ、又はn型伝導を有する層を含む素子用多層膜全ての層を形成する際に用いるキャリアガスを、CO、CO₂の濃度0.1~1.0 vol ppbの不活性ガスからなるキャリアガスとする。CO、CO₂の濃度がこの範囲よりも多い場合、これらの不純物が成長層最表面に偏在し易くなるため、p側電極とのコンタクト抵抗が高くなる傾向がある。また、CO、CO₂の濃度がこの濃度の範囲よりも少ない場合、酸素や炭素による窒素空孔子点(窒素空孔)を埋める効果が減少するため、窒素空孔がアクセプタを補償し、素子が高抵抗化する。

【0214】また、p型伝導層作製の際のV族原料とIII族原料の供給量(mol)比(V/III比)をGa_N層の成長では3000以下、GaAl_Nの成長では3600以下、但しInGa_N系半導体層の成長では3000以下で形成する。V/III比が上述の値以上になると、Mgのアクセプタ又はキャリアへの活性化率が低下する。

【0215】本実施形態により作製した窒化物系半導体素子におけるp型伝導層のアクセプタ濃度、キャリア濃度は、従来例(特開平8-325094号、特願平8-236744号)、更には前述した第1~第9の実施形態による場合の2倍以上になり、その結果、p型伝導層とp側電極とのコンタクト抵抗が低減でき、素子の動作電圧を大幅に、かつ安定して低減でき、窒化物系半導体素子の歩留まり、信頼性が大幅に向上する。また、成膜後に、熱処理等の後処理を必要としないで、従来以上の特性の良い素子が得られるため、従来の製造に比べ、生産性、コストの面でも大きなメリットが得られる。

【0216】(第11の実施形態) 図1、図15、図16、図28の構造の半導体レーザを有機金属気相成長

(MOCVD)法により、アンモニアガス(NH_3)、有機金属原料(TM_G, TMA, TMI)、及びドーパント原料(Cp_2Mg , SiH_4)を用いて形成する。但し、p型伝導を有する層のみ、又はn型伝導を有する層を含む素子用多層膜全ての層を形成する際に用いるキャリアガスを、水素(H_2)濃度1 vol ppb以下に精製された高純度不活性ガスからなるキャリアガスとする。 H_2 の濃度がこの範囲よりも多い場合、その不純物が成長層最表面に偏在し易くなるため、p側電極とのコンタクト抵抗が高くなる傾向がある。また、 H_2 の濃度がこの濃度の範囲よりも少ない場合、水素による窒素空孔子点(窒素空孔)を埋める効果が減少するため、窒素空孔がアクセプタを補償し、素子が高抵抗化する。

【0217】また、p型伝導層作製の際のV族原料とIII族原料の供給量(mol)比(V/III比)をGa_N層の成長では3000以下、GaAl_Nの成長では3600以下、但しInGa_N系半導体層の成長では3000以下で形成する。V/III比が上述の値以上になると、Mgのアクセプタ又はキャリアへの活性化率が低下する。

【0218】本実施形態により作製した窒化物系半導体素子におけるp型伝導層のアクセプタ濃度、キャリア濃度は、従来例(特開平8-325094号、特願平8-236744号)、更には前述した第1~第9の実施形態による場合の3倍以上になり、その結果、p型伝導層とp側電極とのコンタクト抵抗が低減でき、素子の動作電圧を大幅に、かつ安定して低減でき、窒化物系半導体素子の歩留まり、信頼性が大幅に向上する。また、成膜後に、熱処理等の後処理を必要としないで、従来以上の特性の良い素子が得られるため、従来の製造に比べ、生産性、コストの面でも大きなメリットが得られる。

【0219】(第12の実施形態) 第1の実施形態に係わる半導体レーザの構造(図1に示す)をアンモニアガス、及び有機金属原料(TM_G, TMA, TMI)、及びドーパント原料(Cp_2Mg , SiH_4)を用いて形成する。但し、p型伝導を有する層のみ、又はn型伝導を有する層を含む素子用多層膜全ての層を形成する際のキャリアガスを窒素ガスのみ、又は2.5容量%以下の水素を含む窒素ガスを用いて形成する。

【0220】最表面のp-Ga_Nコンタクト層19形成後、TM_Gの供給のみを停止し、基板温度をそのまま保持し、アンモニアガス、 Cp_2Mg 及び窒素キャリアガスを10分間供給する。その後に Cp_2Mg の供給を停止し、基板温度を350℃まで降温し、350℃でアンモニアの供給も停止し、窒素キャリアガスのみを供給したまま自然冷却する。

【0221】得られた素子の最表面のp-Ga_Nコンタクト層19のアクセプタ濃度をC-V測定により評価したところ、p-Ga_Nコンタクト層19の成長後にアンモニアのみを350℃まで供給し続け、その他の原料は

全て供給停止し自然冷却する従来の方法で得られた試料Aに比べ、1桁以上低い ($\sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) ことが判った。しかし、この試料のI-V特性を評価したところ、試料Aに比べコンタクト抵抗が大幅に改善され、素子の動作電圧が約1/2になった。SIMS分析により、p-GaNコンタクト層19の最表面には層内部の約10倍のMgが存在した。

【0222】得られた半導体レーザの素子特性を評価したところ、波長405 nm、動作電圧4.5 V、しきい値電流37 mAで室温連続発振した。

【0223】(第13の実施形態) 第12の実施形態と同様の構造及び成膜方法において、最表面のp-GaNコンタクト層19の形成後、TMGの供給のみを停止し、基板温度が800°Cに到達するまでアンモニア供給下で自然冷却し、基板温度が800°Cに到達したらアンモニアの供給を停止し、CP₂Mgと窒素キャリアガスのみを15分間供給する。その後、CP₂Mgの供給を停止し、窒素キャリアガスのみを供給した状態で自然冷却する。

【0224】得られた素子の最表面のp-GaNコンタクト層19のアクセプタ濃度をC-V測定により評価したところ、p-GaNコンタクト層19の成長後にアンモニアのみを350°Cまで供給し続け、その他の原料は全て供給停止し自然冷却する従来の方法で得られた試料Aと同等であった。この試料のI-V特性を評価したところ、試料Aに比べコンタクト抵抗が改善され、素子の動作電圧が約3/5になった。SIMS分析により、p-GaNコンタクト層19の最表面には層内部の約5倍のMgが存在した。

【0225】得られた半導体レーザの素子特性を評価したところ、波長410 nm、動作電圧5.5 V、しきい値電流45 mAで室温連続発振した。

【0226】(第14の実施形態) 第12の実施形態と同様の構造及び成膜方法において、最表面のp-GaNコンタクト層19の形成後、TMGの供給のみを停止し、基板温度が900°Cに到達するまでアンモニア供給下で自然冷却し、基板温度が950°Cに到達したらアンモニアの供給を停止し、CP₂Mgと窒素キャリアガスを供給しながら750°Cまで10分間供給しながらスロー降温する。基板温度が700°Cに到達したらCP₂Mgの供給を停止し、窒素キャリアガスのみを供給した状態で自然冷却する。

【0227】得られた素子の最表面のp-GaNコンタクト層19のアクセプタ濃度をC-V測定により評価したところ、p-GaNコンタクト層19の成長後にアンモニアのみを350°Cまで供給し続け、その他の原料は全て供給停止し自然冷却する従来の方法で得られた試料Aと同等のアクセプタ濃度が得られた。また、この試料のI-V特性を評価したところ、試料Aに比べコンタクト抵抗が大幅に改善され、素子の動作電圧が約1/4に

なった。SIMS分析により、p-GaNコンタクト層19の最表面には層内部の約20倍のMgが存在した。

【0228】得られた半導体レーザの素子特性を評価したところ、波長407 nm、動作電圧4.0 V、しきい値電流32 mAで室温連続発振した。

【0229】上記3つの実施形態(第12~第14の実施形態)に示すように、最表面のp側コンタクト層の形成後に、TMG等の成膜用原料の供給を停止し、Mgを空流することにより、低いコンタクト抵抗が実現できることが示された。

【0230】(第15の実施形態) 上記3つの実施形態(第12~第14の実施形態)を水素キャリアガスを用いて形成する従来の半導体発光素子の製造方法でも、成長後にMgを所定時間、所定温度以上で空流することで、p側コンタクト抵抗低減の効果が得られる。但し、従来の水素キャリアガスを用いる半導体発光素子の製造方法では、素子用多層構造を作製した後、Mgを活性化させるための熱処理が必要である。

【0231】(第16の実施形態) 第1の実施形態に係わる半導体レーザの構造(図1に示す)をp型伝導を有する層のみ、又はn型伝導を有する層を含む素子用多層膜の全ての層をアンモニアガス、及び有機金属原料(TMg, TMA, TMI)、及びドーパント原料(CP₂Mg, SiH₄)を用いて形成する。但し、p型伝導を有する層のみ、又は素子用多層膜全ての層を形成する際のキャリアガスを窒素ガスのみ、又は2.5容量%以下の水素を含む窒素ガスを用いて形成する。

【0232】最表面のp-GaNコンタクト層19の上部に、p-GaNとp-In_{0.2}Ga_{0.8}Nをそれぞれ2 nm以下の膜厚で交互に積層した超格子構造を有する層23を形成する。前記p型の超格子構造を有する層23を形成後、TMGの供給のみを停止し、基板温度をそのまま保持し、アンモニアガス、CP₂Mg及び窒素キャリアガスを2分間供給する。その後CP₂Mgの供給を停止し、基板温度を350°Cまで降温し、350°Cでアンモニアの供給も停止し、窒素キャリアガスのみを供給したまま自然冷却する。

【0233】得られた半導体レーザ用多層構造の一部が前記p-GaNとp-In_{0.2}Ga_{0.8}Nを交互に積層した超格子構造を有する層23の最表面層からn型GaNコンタクト層13に達する深さまでドライエッチング法により除去され、これにより露出されたGaNコンタクト層13上にはn型電極20が形成されている。また、多層構造の除去されていない部分のp型の超格子構造を有する層23上には電流狭窄のためのSiO₂層21が選択的に形成され、このSiO₂層21及びp型の超格子構造を有する層23上にp型電極22が形成されている。

【0234】得られた半導体レーザの素子特性を評価したところ、波長405 nm、動作電圧4.0 V、しきい

値電流30mAで室温連続発振した。超格子構造を有するp側コンタクト層23の効果により、低いコンタクト抵抗が実現できた。

【0235】(他の実施形態)なお、本発明は、製造工程中のキャリアガスとドーパントとの組合せを最適化し、熱処理なしでドーパントの活性化を促進させると共に、成長層最表面の酸素濃度と炭素濃度とを最適化してコンタクト抵抗を減少させるという技術を用いるため、例示したダブルヘテロ(DH)構造の電流狭窄型構造又は屈折率導波型構造などに限らず、ダブルヘテロ構造以外のホモ接合構造やシングルヘテロ(SH)構造をも包含し、さらに、ダブルヘテロ構造であっても電流狭窄型構造及び屈折率導波型構造以外の他の構造をも包含することはいうまでもない。

【0236】また本発明は、窒化物系半導体を用いたLEDやLDなどの発光素子のみならず、pチャネルHEMT又はHBT等の電子デバイスへの応用も可能である。

【0237】また、主キャリアガスとして窒素以外にアルゴン(Ar)やヘリウム(He)等の不活性ガスを用いても本発明と同様の効果が得られる。

【0238】上述した説明では、p型層の成長時に実質的に窒素等の不活性ガスからなるキャリアガスを用いているが、LEDやLD等の窒化物系半導体素子を作成する際のn型層成長時にも窒素キャリアガスを用いることが可能である。即ち、素子用多層膜成長時の全ての層の形成を主キャリアガスとして窒素等の不活性ガスを用いて行なうことができる。

【0239】なお、本発明は、成長後の熱処理無しで十分に良好な特性の窒化物系半導体素子を提供できるが、例えば更なる特性の向上を図る等の所望により、成長後に熱処理を加えてもよい。即ち、本発明は成長後の熱処理を禁止するものではない。本発明は成長後の熱処理を省略可能としたものである。

【0240】その他、本発明はその要旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施できる。

【0241】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{B}_{1-x-y-z}\text{N}_m\text{P}_n\text{As}_{1-m-n}$ などのp型化合物半導体層の表面付近における酸素濃度の最大値や炭素濃度の最大値が、面内における酸素濃度の平均値の5倍以下となるようにしている。従って、ウェハ面内に局所的に酸素濃度の高い領域が存在しないため、不均一注入(電流)、非発光領域の生成、導波への影響、その他、抵抗、エレクトロマイグレーション、歪み、熱特性等への悪影響を排除でき、信頼性をより向上させることができる。

【0242】また、p型化合物半導体層を成長する際のキャリアガス中のCO、CO₂の濃度やH₂の濃度、更には原料供給比(V/III)を規定することにより、成

長後の熱処理工程無しでp型添加不純物が活性化し、高いアクセプタ濃度、キャリア濃度のp型電気伝導層が得られ、素子の初期特性、信頼性、生産性、コストが大幅に向上する。さらに、p側電極とのコンタクト抵抗の低減により、素子の動作電圧が低減でき、素子の初期特性、歩留まり、信頼性が大幅に向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施形態に係る半導体レーザの構造を示す断面図。

【図2】第1の実施形態における深さ方向の濃度分布を比較例の熱処理前後と比較して示す図。

【図3】同実施形態における炭素濃度の面内分布をディスプレイ上に表示した中間調画像の写真。

【図4】同実施形態における酸素濃度の面内分布をディスプレイ上に表示した中間調画像の写真。

【図5】同実施形態における水素濃度の面内分布をディスプレイ上に表示した中間調画像の写真。

【図6】同実施形態における珪素濃度の面内分布をディスプレイ上に表示した中間調画像の写真。

【図7】比較例における炭素濃度の面内分布(深さ100nm)をディスプレイ上に表示した中間調画像の写真。

【図8】比較例における酸素濃度の面内分布をディスプレイ上に表示した中間調画像の写真。

【図9】比較例における水素濃度の面内分布をディスプレイ上に表示した中間調画像の写真。

【図10】比較例における珪素濃度の面内分布をディスプレイ上に表示した中間調画像の写真。

【図11】GaN層における成長速度のウェハ面内分布を窒素キャリアガスと水素キャリアガスとで比較して示す図。

【図12】GaN層における成長速度の成長温度依存性を窒素キャリアガスと水素キャリアガスとで比較して示す図。

【図13】p型伝導層におけるアクセプタ濃度の成長温度依存性を窒素キャリアガスと水素キャリアガスとで比較して示す図。

【図14】電流注入層に用いられるGaAlN層におけるAl組成のウェハ面内分布を窒素キャリアガスと水素キャリアガスとで比較して示す図。

【図15】第2の実施形態に係る半導体レーザの構造を示す断面図。

【図16】第3の実施形態に係る発光ダイオードの構造を示す断面図。

【図17】第5の実施形態に係る窒化物系半導体素子の構造を示す断面図。

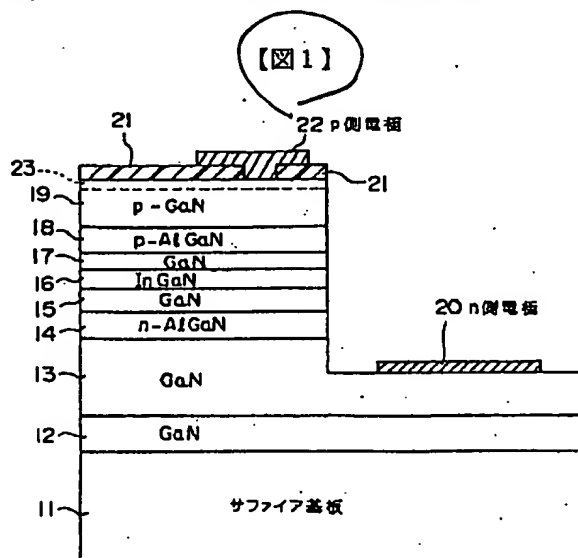
【図18】同実施形態における深さ方向の不純物濃度分布を従来と比較して示す図。

【図19】同実施形態におけるC-V測定結果を従来と比較して示す図。

- 【図20】同実施形態における変形構成を示す図。
 【図21】同実施形態における変形構成を示す図。
 【図22】同実施形態における変形構成を示す図。
 【図23】第6の実施形態に係る窒化物系半導体素子の原理的な構成を示す断面図。
 【図24】同実施形態における製造工程図。
 【図25】同実施形態における変形構成を示す図。
 【図26】第7の実施形態に係る半導体レーザの構成を示す断面図。
 【図27】同実施形態における製造工程図。
 【図28】同実施形態における製造工程図。
 【図29】同実施形態における変形構成を示す図。
 【図30】同実施形態における変形構成を示す図。
 【図31】第8の実施形態に係る半導体レーザの原理的な構成を示す断面図。
 【図32】同実施形態における製造工程図。
 【図33】同実施形態における変形構成を示す図。
 【図34】第9の実施形態に係る半導体レーザの構造を示す断面図。
 【図35】同実施形態における製造工程図。
 【図36】同実施形態における製造工程図。
 【図37】従来の青色半導体レーザの構造を示す模式図
 【図38】従来の熱処理前後における深さ方向の濃度分布を示す図

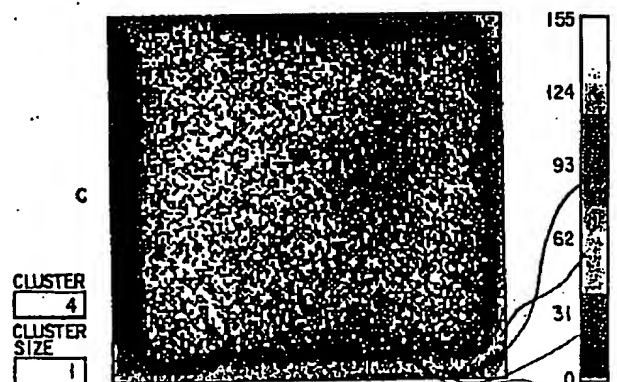
【符号の説明】

- 11, 31, 61, 81…サファイア基板
 12, 82…アンドープGa_{0.9}N下地層
 13, 33, 62, 83…n型Ga_{0.9}Nコンタクト層
 14, 34, 91…n型Al_{0.1}Ga_{0.9}N電流注入層



- 15, 35…Ga_{0.9}N光ガイド層
 16, 36, 66, 84, 93…InGa_{0.9}N活性層
 17…Ga_{0.9}N光ガイド層
 18, 38…p型AlGa_{0.9}N電流注入層
 19, 41…p型Ga_{0.9}Nコンタクト層
 20, 42, 56, 96…n側電極
 21…SiO₂層
 22, 43, 57, 97…p側電極
 23…超格子層
 32…バッファ層
 37…Ga_{0.9}N層
 38…p型AlGa_{0.9}N電流注入層
 39…高抵抗のGa_{0.9}N層
 40…p型Ga_{0.9}N層
 51…n型の2H型SiC基板
 52…混在層
 53…n型Ga_{0.9}N層
 54…n型InGa_{0.9}N発光層
 55…p型Ga_{0.9}N層
 63, 85…p型Ga_{0.9}N層
 64, 87…p型InGa_{0.9}N層
 65…n型InGa_{0.9}N層
 82a…Ga_{0.9}Nバッファ層
 86…n型Ga_{0.9}N電流注入層
 92…アンドープGa_{0.9}Nガイド層
 94…p型Ga_{0.9}Nガイド層
 95…p型AlGa_{0.9}N電流注入(クラッド)層
 98…n型InGa_{0.9}N(光閉じ込め)層
 99…SiO₂マスク

【図3】

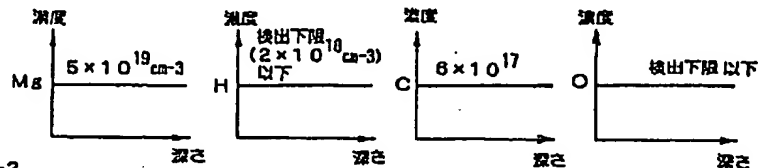


【図19】

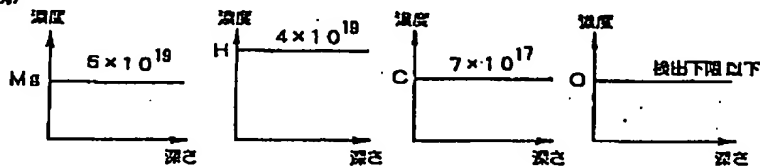
	As grown のアクセプト濃度
図18(a)に示したMgドーピングGa _{0.9} N	$5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
図18(b)に示したMgドーピングGa _{0.9} N	検出下限以下 ($< 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)

【図2】

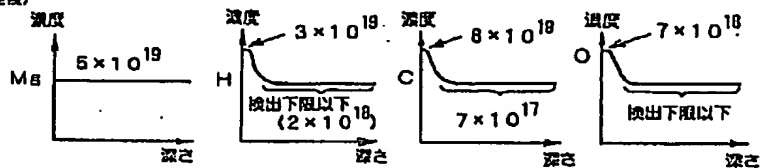
(a) 実例



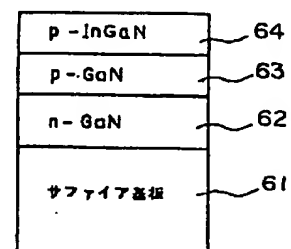
(b) 比較例 1~2 (熱処理前)



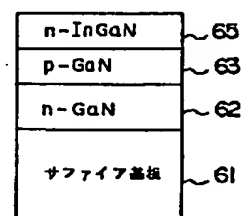
(熱処理後)



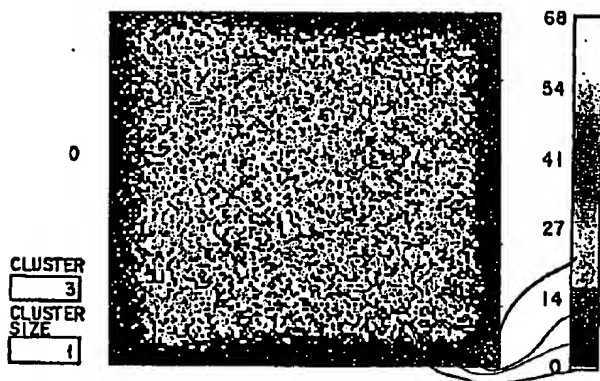
【図17】



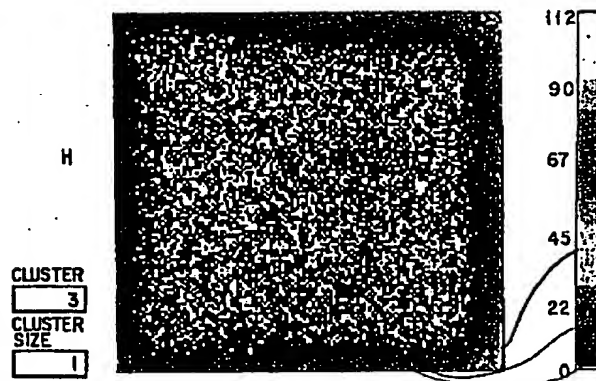
【図20】



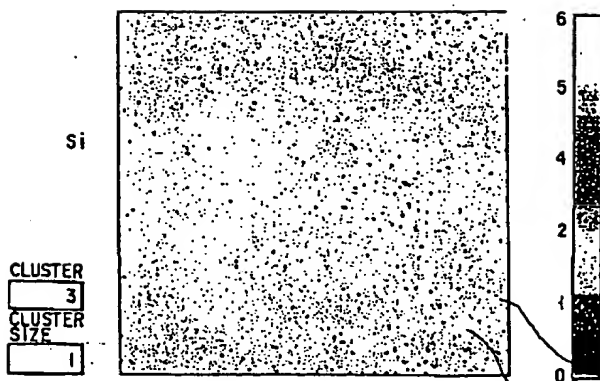
【図4】



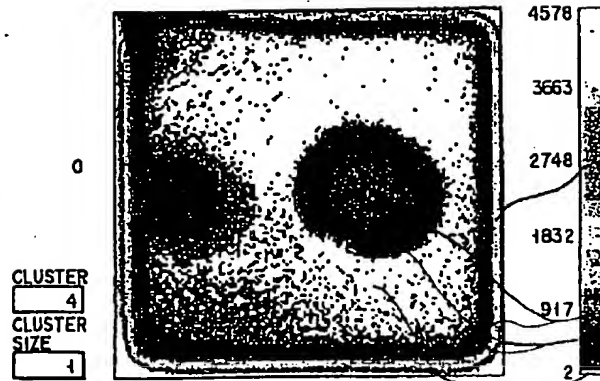
【図5】



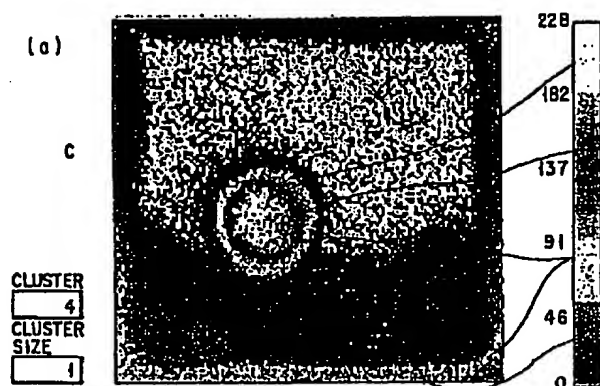
【図6】



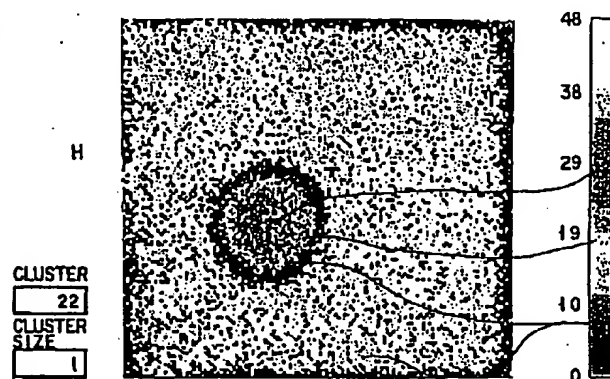
【図8】



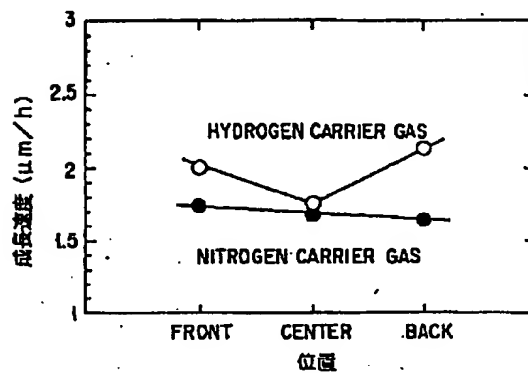
【図7】



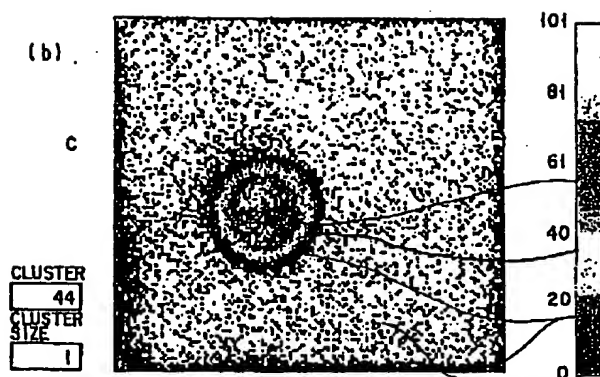
【図9】



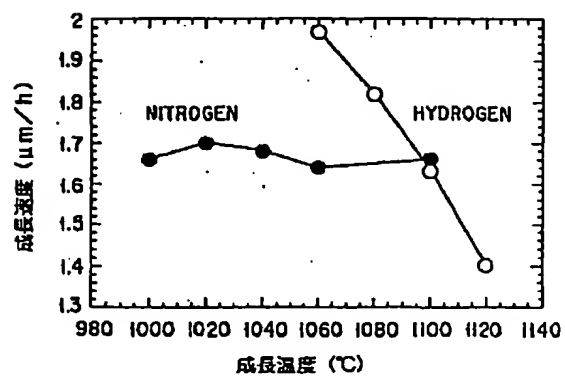
【図11】



【図10】



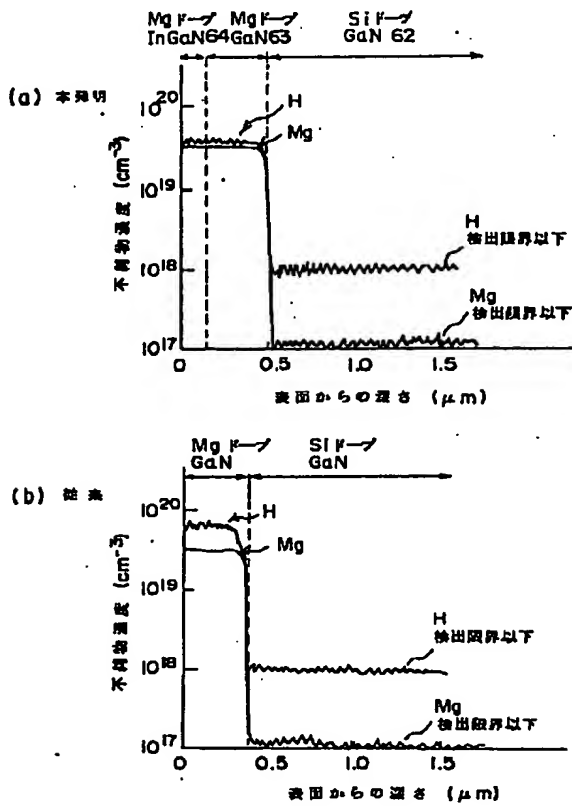
【図12】



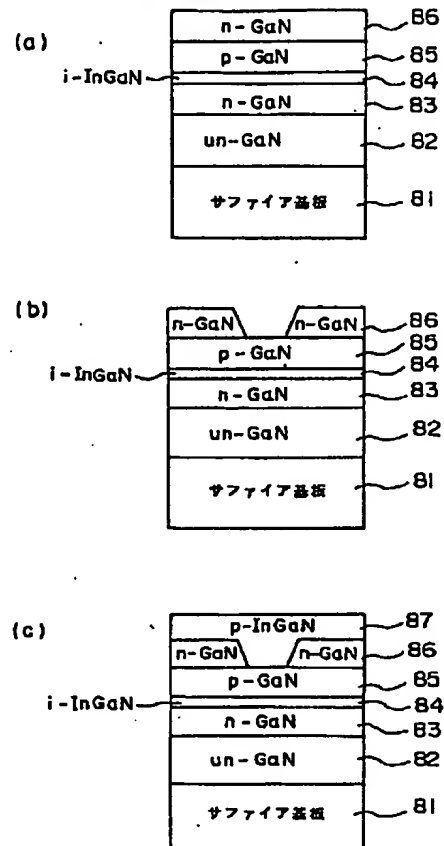
【図21】

p-InGa _N	64
p-GaN	63
un-InGa _N	66
n-GaN	62
サファイア基板	61

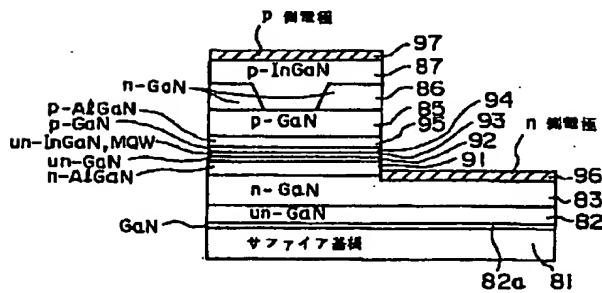
【図18】



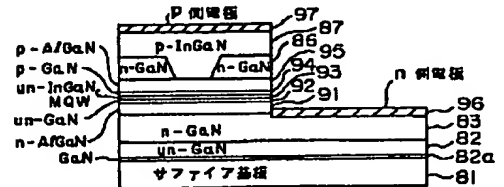
【図24】



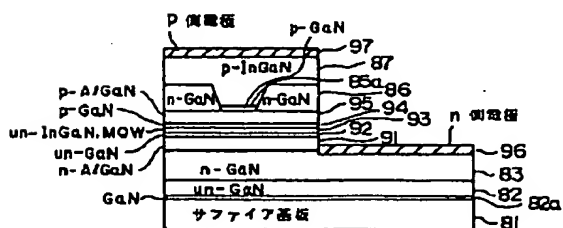
【図26】



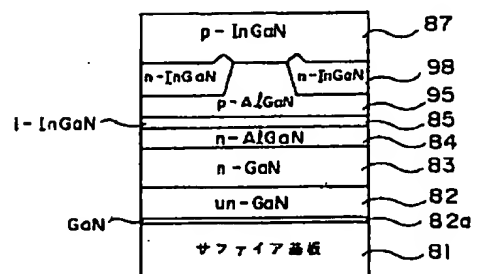
【図29】



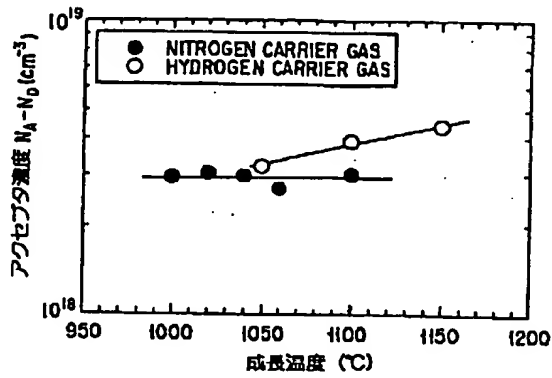
【図30】



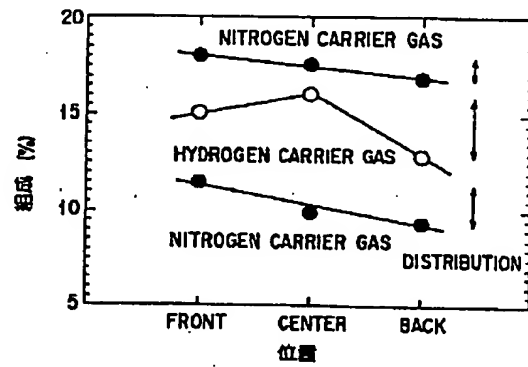
【図33】



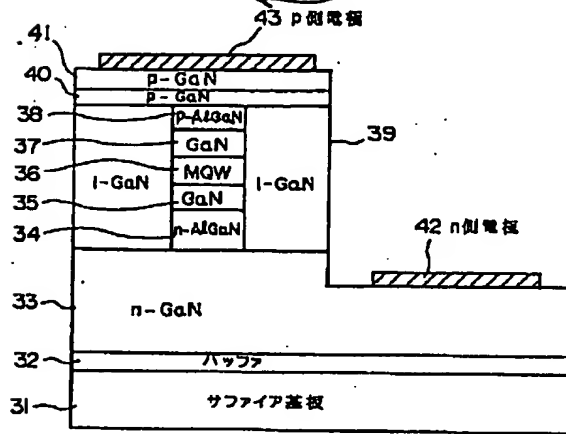
【図13】



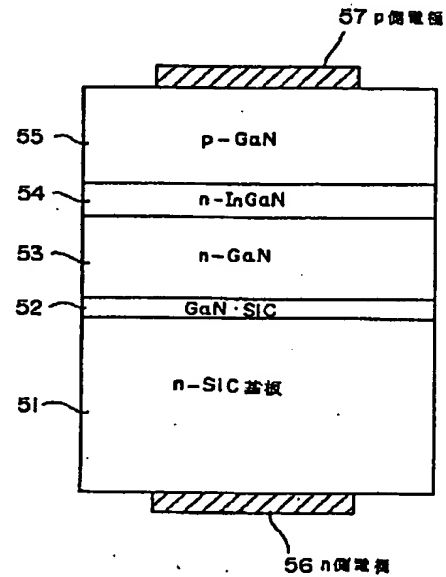
【図14】



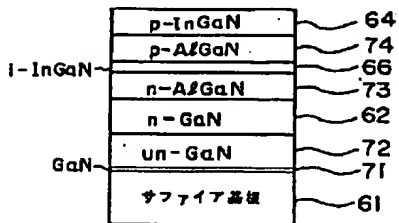
【図15】



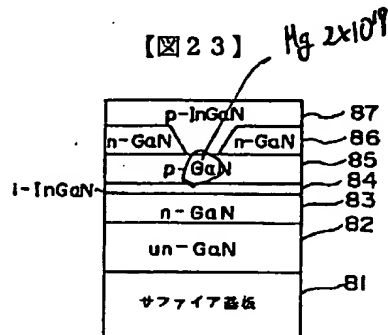
【図16】



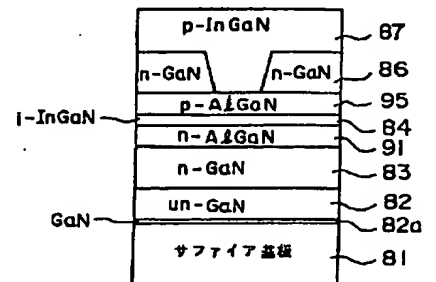
【図22】



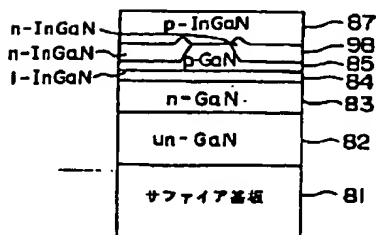
【図23】



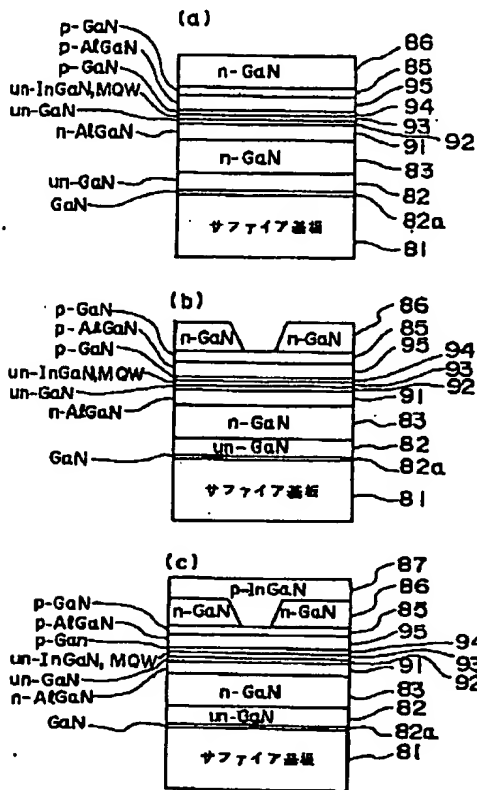
【図25】



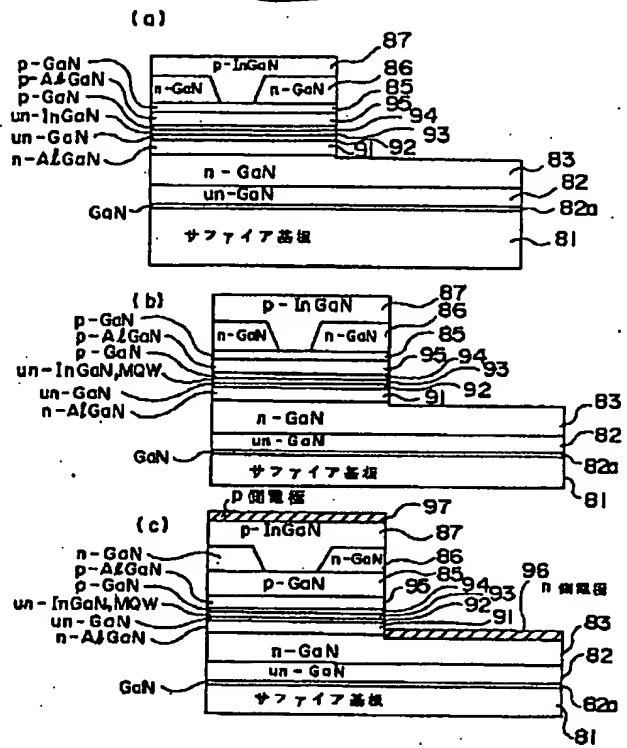
【図31】



【図27】

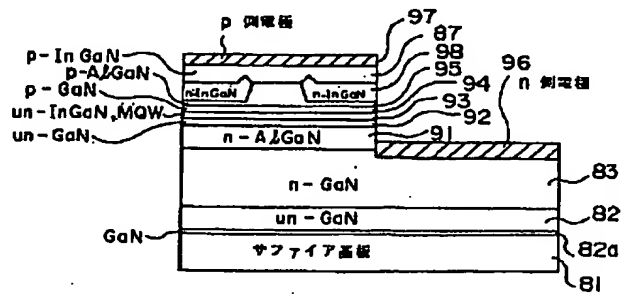
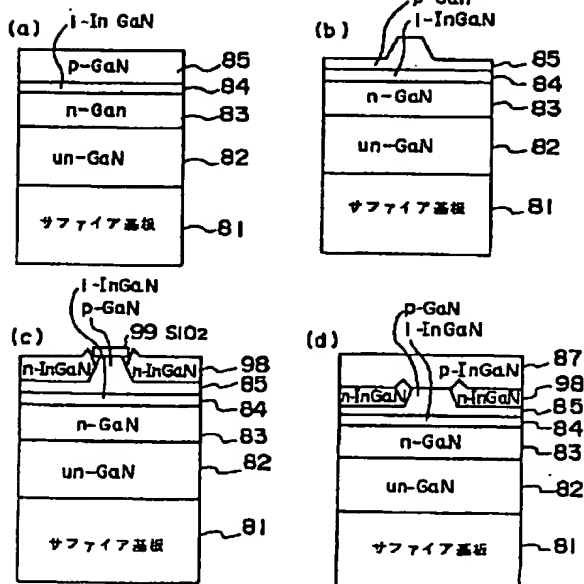


【図28】

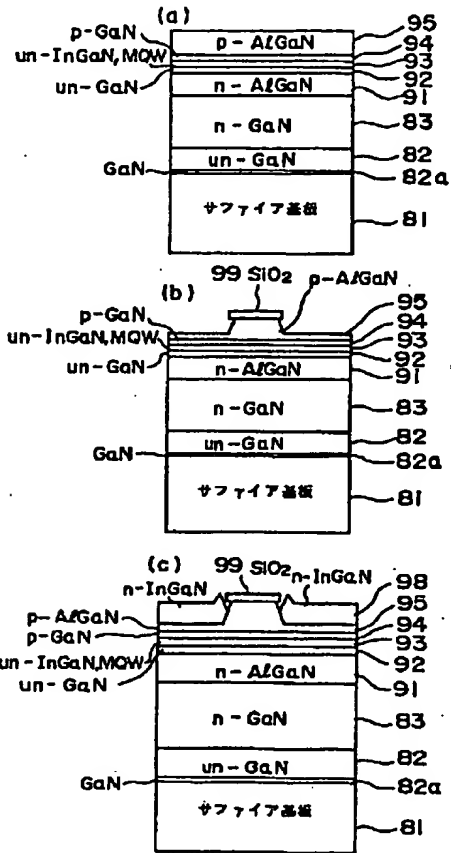


【図34】

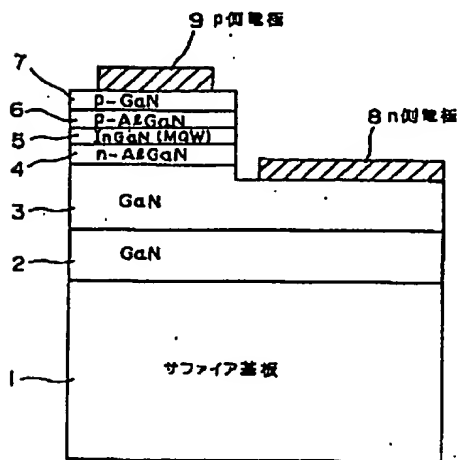
【図32】



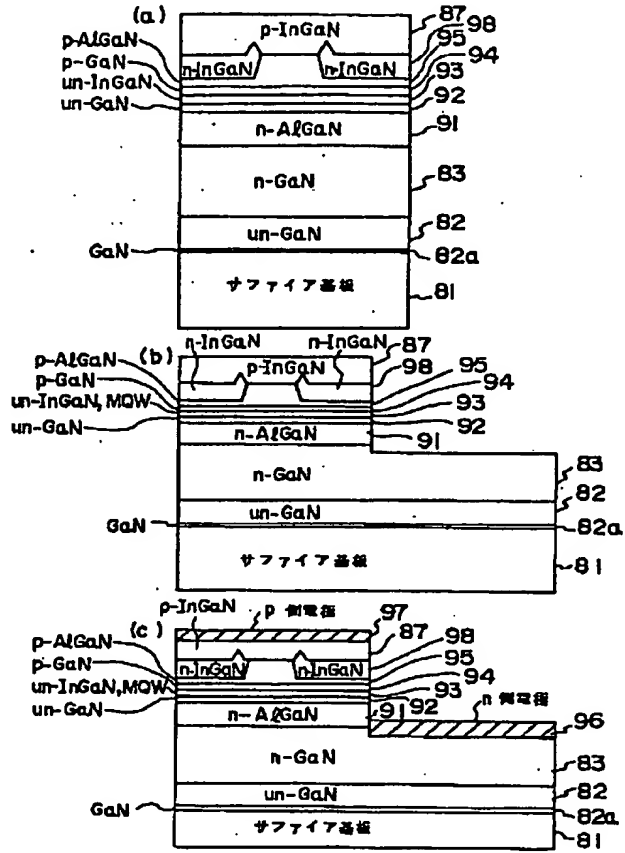
【図35】



【図37】



【図36】



【図38】

